

에폭시/아민계의 경화 특성에 미치는 Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane의 영향

구푸종 · 이종근[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2012년 7월 25일 접수, 2012년 8월 27일 수정, 2012년 9월 10일 채택)

Effect of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on Cure Characterization of an Epoxy/Amine System

Puzhong Gu and Jong Keun Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
#1 Yangho-dong, Gumi-City, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received July 25, 2012; Revised August 27, 2012; Accepted September 10, 2012)

초록: 유무기 하이브리드 나노 물질인 polyhedral oligomeric silsesquioxane(POSS)를 첨가한 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) 에폭시/방향족 아민계를 다양한 경화온도에서 등온으로 반응시킨 후 유리전이온도(T_g)와 전환율(α)을 DSC를 이용하여 측정하였다. 등온 경화시간에 따른 T_g 의 변화 데이터를 임의로 설정된 기준 온도에서 수평 이동시켜 반응초기에 해당하는 속도우세 구간에서 서로 겹치게 하여 이때 필요한 이동 인자를 구하였으며, 이를 이용하여 활성화 에너지를 결정하였다. 또한 POSS가 T_g 및 α 에 미치는 영향을 조사하였으며 이들의 관계를 알기 위하여 DiBenedetto식을 이용하여 분석하였다.

Abstract: The glass transition temperature (T_g) and conversion (α) were measured for a diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) epoxy/aromatic amine system incorporated with an organic-inorganic hybrid molecule, polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). Samples isothermally cured at varying cure temperatures and times were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). T_g vs. $\ln$ (time) data at an arbitrary reference were superposed by time-temperature shifts for the kinetically controlled reaction, and the shift factors were used to calculate an Arrhenius activation energy. Influence of POSS was investigated from T_g vs. α data, which in turn were fitted with DiBenedetto equation.

Keywords: cure behavior, epoxy, amine, polyhedral oligomeric silsesquioxane.

서 론

열경화성 수지는 경화반응이 진행되는 동안 낮은 분자량의 액체에서 높은 분자량의 비정질 고체로 변화한다. 이와 같은 큰 변화가 수반되는 경화과정의 이해는 구조용 복합소재, 코팅, 접착제, 전자 및 봉지재 등을 제조할 때 뿐만 아니라, 경화 후 최적의 성질을 얻기 위한 각 열경화성 수지 고유의 경화조건을 결정하는데 매우 중요하다.^{1,2} 비정질 물질의 상태를 나타내는 중요한 파라미터 중의 하나인 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 경화반응이 진행됨에 따라 지속적으로 증가하여, 완전 경화가 이루어졌을 때 그 값이 최고에 도달한다. Wisanrakkit과 Gillham은³ T_g 는 경화과정을 모니터링하는데 유용한 파라미터라고 보고하였으며, 경화반응

이 진행된 정도를 나타내는 전환율(chemical conversion, α)과 서로 1:1의 관계가 있다고 하였다. 따라서 다양한 경화온도와 시간에 따른 T_g 와 α 의 변화에 대한 분석은 경화시스템의 경화상태 및 반응 메커니즘을 이해하는데 도움이 된다.

POSS(polyhedral oligomeric silsesquioxane)는 유기 치환체를 가지고 있는 무기 실리카 화합물로 1.5 nm 크기의 나노 케이지를 가진 유무기 하이브리드 분자이다. 전형적인 POSS는 8개의 모서리에 유기그룹이 결합되어 있으며, 한 개 혹은 그 이상이 반응성을 가지도록 디자인할 수 있다. 비반응성 유기그룹으로만 이루어진 POSS의 경우는 고분자에 상용성을 부여하여 분산을 향상시키는 목적으로 주로 사용된다. 그리고 반응성이 있을 경우는 경화반응에 참여하거나 그래프팅을 위해 사용된다.⁴

지금까지 에폭시에 POSS를 첨가한 나노복합체에 대한 많은 연구가 수행되었다.⁵⁻¹² Li 등은⁵ 에폭시에 POSS를 25%까지 응집없이 분자수준으로 잘 분산시켰으며, POSS가 25%

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

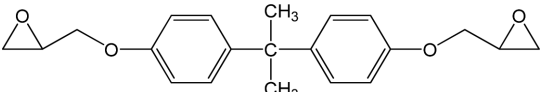
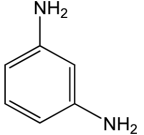
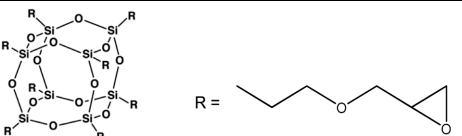
첨가된 복합재는 순수 에폭시에 비하여 T_g 가 낮아진다고 하였다. 이는 POSS 내 유기그룹의 가소효과(plastization)와 경화반응 동안 POSS 케이지에 의하여 에폭시의 경화반응이 방해를 받아 α 가 낮아졌기 때문이라고 하였다. Lee와 Lichtenhan은⁶ cyclohexyl(혹은 cyclopentyl) polyhedral oligomeric silsesquioxane을 첨가한 DGEBA 에폭시의 열적 특성 및 점탄성을 조사하였으며, 이 POSS 분자는 유리상에서 일어나는 물리적 시효(physical aging)를 크게 지체시킨다고 하였다. 그 외에 octakis(dimethylsiloxypolyglycidyl ether) silsesquioxane/meta-phenylenediamine(mPDA)계에서 POSS 분자가 가교된 네트워크의 움직임을 효과적으로 저지하여 DGEBA/mPDA에 비하여 T_g 가 증가한다고 하였다.⁸ 또한 POSS를 첨가한 에폭시/산무수물계에서 경화 후 네트워크에 POSS의 유기그룹이 공유결합을 형성하여 가교밀도가 높아져 T_g 가 증가한다고 하였다.⁹ 그리고 POSS의 유기그룹에 의한 가소효과로 인하여 T_g 가 감소한다는 연구와¹⁰ POSS 입자가 중합을 방해하여 T_g 를 낮춘다는 연구도 있다.¹¹

본 연구에서는 반응성 POSS를 에폭시에 첨가하여 경화거동에 미치는 영향을 T_g 와 α 를 이용하여 조사하였다. 특히 본 연구를 통하여 미경화($\alpha=0$)에서부터 완전 경화($\alpha=1$)까지 전환율의 전체 범위에서 첨가한 POSS의 효과를 알 수 있으며, 얻어진 T_g 데이터를 분석하여 활성화 에너지 및 T_g 와 α 의 관계를 알 수 있다.

실 험

시료. 본 연구에서는 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)계 에폭시(YD-128, 에폭시 당량=184 g/eq, 점도=11500~13500 cps, 국도화학)와 방향족 경화제인 *m*-phenylenediamine(mPDA) (분자량=108 g/mole, Sigma-Aldrich Co., USA)를

Table 1. Chemical Structures of Reactants

 Epoxy: YD-128	
 Hardener: meta-phenylenediamine (mPDA)	
 Glycidyl POSS	

사용하였다. 그리고 glycidyl형의 POSS(EP0409, 분자량=1337.88 g/mole, Hybrid Plastics, Inc., USA)를 첨가제로 사용하였다. Table 1에는 사용한 반응물의 화학구조를 나타내었다.

시료 제조. POSS 10 wt%를 에폭시에 첨가하여 70 °C에서 5분 동안 균일하게 자석교반기로 혼합한 다음, 여기에 경화제를 첨가하여 추가로 10분 교반하였다. 이때 에폭시와 경화제의 비율은 당량비인 1:0.15로 하였다.

시차주사열량분석. 시차주사열량분석을 위하여 약 10 mg의 시료를 DSC 펜에 넣어 시편을 만든 다음 60, 80, 100, 120 °C로 유지된 DSC 셀 내에서 360분까지 등온으로 경화시켰다. 각 시편은 일정 시간 등온 경화시킨 후, -60 °C로 급랭시킨 다음, 10 °C/min으로 300 °C까지 가열하여 T_g 와 발열피크의 면적을 측정하였다(경화가 어느 정도 진행하여 T_g 가 상온 이상으로 상승한 후에는 20 °C에서 300 °C까지 가열하였다). T_g 가 경화온도(T_{cure}) 이상으로 반응이 진행된 시료를 장시간 등온 경화시키게 되면 물리적 시효(physical aging)에 의한 흡열피크가 T_g 영역에서 나타나 T_g 의 결정에 어려움을 줄 수 있다.³ 따라서 본 연구에서는 이 흡열피크를 제거하기 위하여 피크 정점온도까지 가열한 후 상온으로 급격히 냉각시킨 다음 재가열을 하였다. 사용 후 남은 시료는 -85 °C로 유지된 냉동고에 보관하여 추가 반응을 방지하였다. 그리고 모든 실험은 질소 분위기에서 수행하였다. 부분 경화시료의 잔류반응열(ΔH_r)과 미경화 시료의 전체반응열(ΔH_T)을 이용하여 식 (1)로부터 전환율(α)을 계산하였다.

$$\alpha = 1 - \frac{\Delta H_r}{\Delta H_T} \quad (1)$$

결과 및 토론

Figure 1에는 10 wt%의 POSS를 첨가한 에폭시에 대하여 미경화된 시료와 $T_{cure}=80$ °C에서 180분까지 등온 경화시킨 시료의 DSC 곡선을 나타내었다. 이 그림에서 경화시간(t_{cure}) 120 분과 180분에서는 앞서 설명한 바와 같이 유리전이 구간에서 물리적 시효가 일어나 흡열피크가 나타나므로 재가열(그림에서 2nd로 표시)하여 얻어진 곡선으로 나타내었다. 이 그림을 보면 경화가 진행됨에 따라 T_g 가 지속적으로 증가하고 그에 해당하는 발열피크(exotherm)가 감소하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 수행한 다른 경화온도($T_{cure}=60, 100, 120$ °C)에서도 유사한 경향을 보였다.

T_g 의 변화. T_g 는 유리상의 특성을 나타내는 가장 중요한 비정질 물질의 열적 파라미터 중의 하나이다. 미경화물에서 T_g 는 경화반응이 진행되지 않게 보관할 수 있는 최고 온도를 나타내며, 경화가 진행된 후에는 T_g 가 열적 및 기계적 특성을 좌우하므로 실제 적용시 반드시 고려해야 한다. 따라서 에폭시와 같은 반응성 물질을 이용하여 가공할 경우 T_g 의 변화

에 대한 조사가 필요하다. Figure 2에는 순수 에폭시와 10 wt% POSS를 첨가한 시료에 대하여 다양한 경화온도에서 등온 경

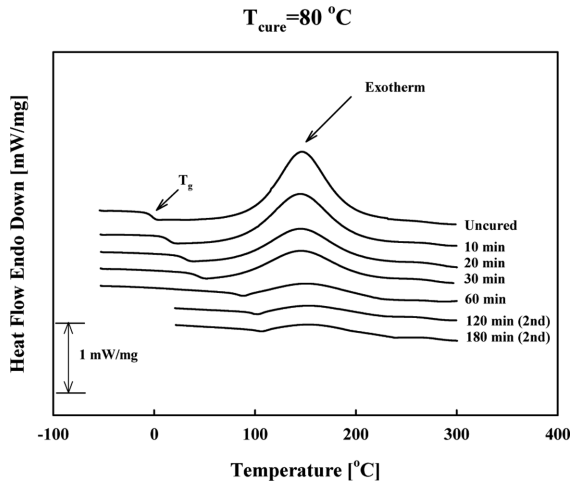


Figure 1. DSC thermograms of 10 wt% POSS-loaded samples (2nd scans for $t_{\text{cure}}=120$ and 180 min) uncured and cured isothermally for different cure times at $T_{\text{cure}}=80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

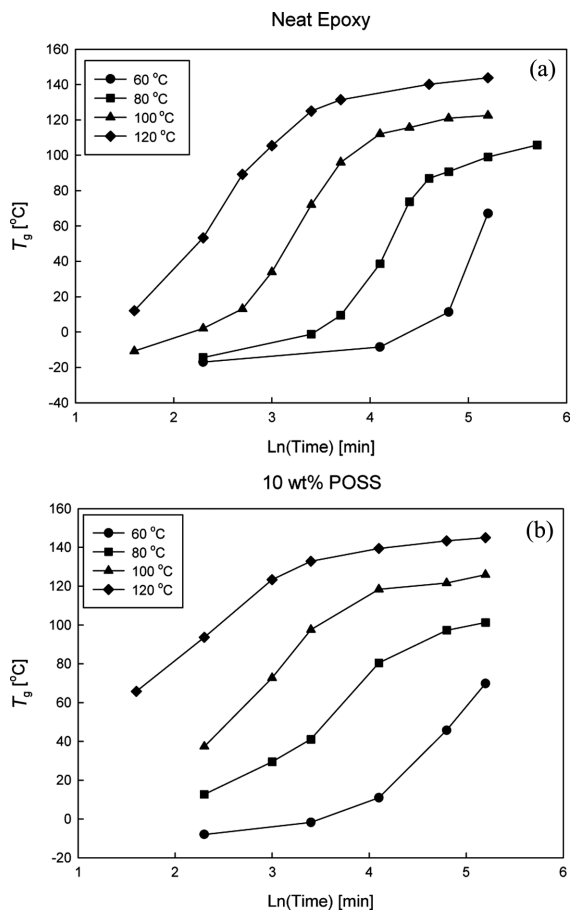


Figure 2. T_g vs. $\text{Ln}(\text{time})$: (a) for neat epoxy; (b) for 10 wt% POSS loaded samples.

화시간의 변화에 따른 T_g 의 변화를 $\text{Ln}(\text{time})$ 에 대하여 나타낸 것이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 T_g 는 경화시간에 따라 지속적으로 증가하며 어느 정도 후에는 그 증가율이 크게 감소한다.

활성화 에너지. 에폭시와 같은 열경화성 수지는 레올로지 관점에서 경화반응이 진행되는 동안 젤화(gelation)와 유리화(vitrification)의 두 전이가 나타나는 것으로 알려져 있다.³ 젤화 이전의 경화 초기에는 전체 반응속도가 반응기 자체의 반응속도에 의존하며(속도우세, kinetically controlled), 유리화 이후에는 반응기의 개수가 많이 줄어들어 반응기의 확산이 필요하며(확산우세, diffusion controlled) 이때 반응기의 확산속도가 전체 반응속도를 지배하게 된다. Figure 3은 Figure 2의 T_g 와 $\text{Ln}(\text{time})$ 데이터에서 속도지배 구간에 해당하는 경화 초기의 데이터를 기준온도(T_{ref}) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 다른 경화온도의 데이터와 일치하도록 수평 이동시킨 결과이다. 이 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 이동된 T_g 데이터는 모두 약 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하에서 거의 겹치며 그 이상에서는 벗어나는 양상을 보인다. $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 벗어나는 이유는 경화가 진행되어 경화물

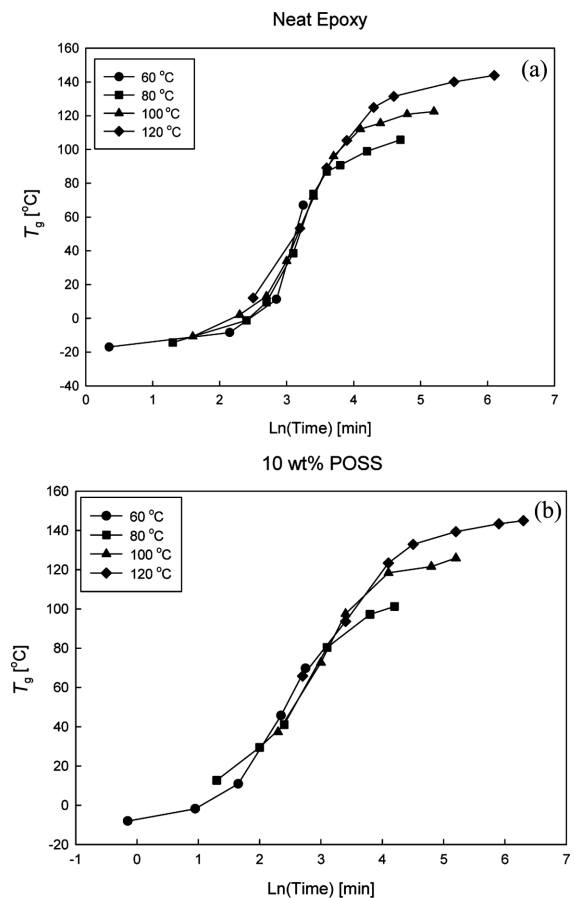


Figure 3. Superposition of the T_g vs. $\text{Ln}(\text{time})$ data to form a master curve ($T_{\text{ref}}=100\text{ }^{\circ}\text{C}$): (a) for neat epoxy; (b) for 10 wt% POSS-loaded samples.

의 T_g 가 T_{cure} 이상으로 증가하게 되면 경화반응 메커니즘이 속도우세구간에서 확산우세구간으로 바뀌어 반응속도가 크게 감소하고 결국 반응이 거의 중단되어 T_g 와 α 는 더 이상 증가하지 못하기 때문이다.³

속도우세 구간에서 반응속도는 식 (2)의 형태로 표현할 수 있다.³

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

위의 식을 일정온도에서 적분하여 자연로그를 취하여 정리하면 식 (3)이 얻어진다. 여기서, $k(T)$ 는 온도의 함수인 속도상수이고 $f(\alpha)$ 는 전환율의 함수이며 t 는 시간이다.

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln k(T) + \ln(t) \quad (3)$$

왼쪽항은 α 만의 함수이며 따라서 T_g 만의 함수, 즉 $F(T_g)$ 이다. 따라서 다음의 식으로 표현할 수 있으며

$$F(T_g) = \ln k(T) + \ln(t) \quad (4)$$

이 식은 온도와 시간에 의해 변화하는 T_g 에 대한 것으로 온도 T_1 과 시간 t_1 , 온도 T_2 와 시간 t_2 에서 동일한 T_g 가 얻어질 때 위 식은 다음과 같이 표현된다.

$$F(T_g) = \ln k(T_1) + \ln(t_1) = \ln k(T_2) + \ln(t_2) \quad (5)$$

$$\ln(t_1) - \ln(t_2) = \ln k(T_2) - \ln k(T_1) \quad (6)$$

이 식에서 두 등온 경화온도 T_1 과 T_2 에서 $\ln k(T_2) - \ln k(T_1)$ 는 일정한 값을 가진다. 그러므로 반응이 속도우세로 진행될 때 $\ln(\text{time})$ 에 대한 T_g 의 변화는 T_2 에서의 곡선이 T_1 의 곡선으로부터 일정한 값 만큼 이동될 수 있는 것을 제외하고는 다른 두 개의 경화온도 즉 T_1 , T_2 에서 동일한 함수로 표현될 수 있다. 이것은 다양한 온도와 시간에서 얻어진 $\ln(\text{time})$ 의 변화에 따른 T_g 변화 곡선은 임의의 기준온도에서 다음의 이동인자(shift factor), 즉 $A(T)$ 만큼 수평으로 이동하여 서로 겹쳐질 수 있다는 것을 의미한다.

$$A(T) = [\ln(t_{ref}) - \ln(t_T)] \quad (7)$$

일반적으로 속도우세 반응에서는 속도상수의 온도의존성은 아레니우스 식으로 표현될 수 있다. 따라서 식 (8)로 표현되고

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_o \exp\left(-\frac{E_a}{RT_{cure}}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

여기서, E_a 는 활성화 에너지이며, R 은 기체상수, $f(\alpha)$ 는 온도에 무관한 전환율의 함수이다. 식 (8)을 정리해서 적분하면 다음의 식이 얻어지고

$$F(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln A_o + \ln t - \frac{E_a}{RT_{cure}} \quad (9)$$

그리고 임의의 기준온도(T_{ref})에서는 다음의 식이 된다.

$$F(\alpha) = \ln A_o + \ln t_{ref} - \frac{E_a}{RT_{ref}} \quad (10)$$

식 (10)에서 (9)를 빼면 절대온도의 역수에 비례하는 $A(T)$ 는 다음과 같다.

$$A(T) = \ln t_{ref} - \ln t = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \left(\frac{1}{T_{cure}} - \frac{1}{T_{ref}}\right) \quad (11)$$

Figure 4는 순수 에폭시와 POSS가 첨가된 시료에 대하여 Figure 3에서 얻어진 $\ln(\text{time})$ 이동인자를 $1/T$ 에 대하여 그린 것이다. 이 그림을 보면 두 시료 모두 직선적인 변화를 보이며, 식 (11)을 이용하여 그 기울기로부터 반응의 활성화 에너지를 구하였다. 그 결과 순수 에폭시와 10 wt% POSS를 첨가한 시료의 활성화 에너지는 각각 52.3, 59.5 kJ/mol로 얻어졌다. 다른 연구에¹³ 따르면 DGEBA/mPDA의 경우 활성화 에너지가 53.5 kJ/mol로 알려져 있어 본 연구에서 얻어진 값과 거의 일치하였다. 그러나 POSS를 10 wt% 첨가함으로써 활성화 에너지가 상승하는데 이는 다음과 같은 POSS 분자의 효과로 설명할 수 있다. 무기와 유기 그룹의 하이브리드 특성을 가지고 있는 POSS 분자에서 무기 케이지 부분의 입체 장애 효과로 인하여 반응이 힘들어져 활성화 에너지가 증가하며, 무기 케이지에 결합된 낮은 분자량의 유연한 유기 그룹은 반응기의 운동성을 향상시켜서 활성화 에너지를 감소시키게 된다.^{5,11} 따라서 본 연구의 10 wt% POSS에서 활성화 에너지가 상승하는 것은 활성화 에너지에 영향을 미치는 두 효과 중 무기 그룹에 의한 상승 효과가 유기그룹에 의한 감소 효과보다 더 지배적이라는 것을 의미한다.

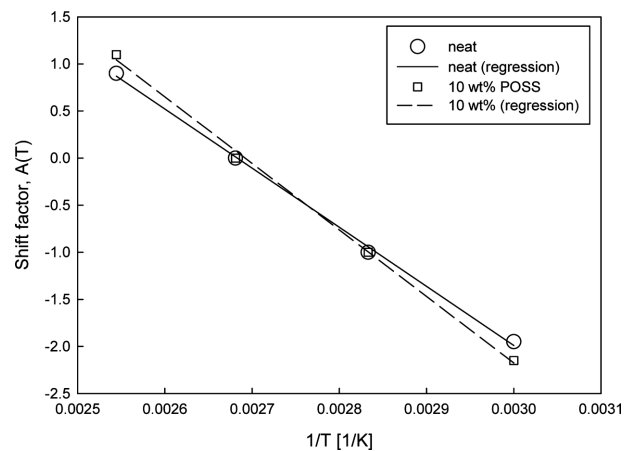


Figure 4. Shift factor vs. $1/T$ for neat epoxy and 10 wt% POSS-loaded samples.

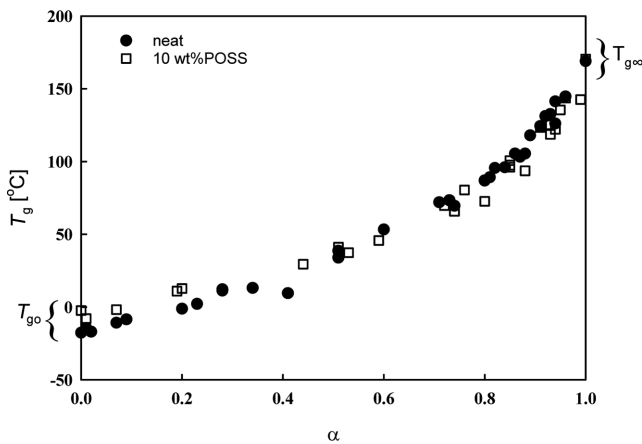


Figure 5. T_g vs. α at cure temperatures of 60, 80, 100, and 120 °C.

α 의 변화에 따른 T_g 의 변화. 경화반응의 정도, 즉 전환율은 열경화성 물질의 전반적 특성을 좌우하는 기본 요소이며, 그에 해당하는 T_g 는 열적/물리적 특성을 좌우하는 중요한 요소이다. 그런데 이 두 개의 파라미터는 서로 1:1의 관계가 있는 것으로 알려져 있으며 이에 대한 많은 연구가 진행되었다.³ Figure 5에는 다양한 경화온도와 경화시간에서 등온 처리한 시료의 α 에 따른 T_g 값을 나타내었다. α 에 따른 T_g 의 변화를 보면 순수 에폭시와 10 wt%의 POSS를 첨가한 시료 모두 비슷한 양상으로 전환율이 증가함에 따라 $\alpha \approx 0.8$ 까지는 T_g 가 서서히 증가하며 약 0.8 이상의 높은 전환율에서 상대적으로 급격히 증가하였다. 이 그림은 미경화 $T_g(=T_{g0})$ 와 완전 경화 $T_g(=T_{g\infty})$ 를 포함하고 있다. 여기서, $T_{g\infty}$ 의 결정은 열적 사이클링을 반복하여 T_g 값이 더 이상 증가하지 않을 때의 값으로 결정하였다. 이때 얻어진 $T_{g\infty}$ 는 순수 에폭시와 10 wt% POSS 첨가한 시료에서 각각 169.0와 170.4 °C로 거의 변화가 없었다 그러나 T_{g0} 는 순수 에폭시와 10 wt% POSS가 첨가된 시료에서 각각 -17.0와 -2.4 °C로 POSS에 의하여 T_g 가 약 15 °C 상승하였다. 이는 액상의 미경화 시료에서는 POSS 분자에 의해 T_g 가 상승하지만, 경화도가 증가함에 따라 그 효과가 줄어들어 완전 경화 시에는 상승효과가 거의 사라지는 것을 의미한다.

앞서 설명한 바와 같이 T_g 와 α 는 1:1의 관계가 있으며 이는 경화온도에 무관하며 그 둘의 관계는 식 (12)로 표현된다.^{14,15}

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda \alpha}{1 - (1 - \lambda) \alpha} \quad (12)$$

여기서, T_{g0} 와 $T_{g\infty}$ 는 각각 미경화 시료와 완전 경화 시료의 유리전이온도이고, λ 는 물질상수(material constant)이다. Figure 6에는 Figure 5의 각 시료에 대한 데이터에 위의 식을 적용하여 곡선 맞춤(curve fitting)을 통하여 얻어진 결과를 나타내었다. 이때 λ 값은 미경화 시 순수 시료와 10 wt% 첨가한

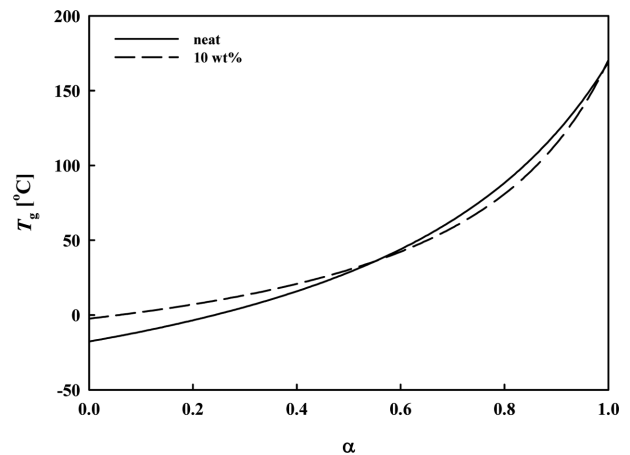


Figure 6. Fitted curves from DeBenedetto equation for T_g vs. α data in Figure 5.

시료에서 각각 $\lambda = 0.33$ 과 0.23으로 얻어졌다.

Figure 6의 결과로부터 전환율의 변화에 따른 T_g 의 영향을 보면 $\alpha = 0 \sim 0.55$ 의 범위에서는 순수 에폭시보다 10 wt% POSS 첨가한 시료의 맞춤 곡선이 위에 위치하여 T_g 가 더 높았으며 그 차이는 α 가 증가함에 따라 감소하였다. 그리고 경화도가 $\alpha = 0.55$ 이상에서는 오히려 POSS가 첨가된 시료에서 T_g 가 약간 감소하는 양상을 보였다. 이 결과는 T_g 에 미치는 POSS의 효과가 경화도에 따라 달라진다는 것을 의미한다. POSS 분자내의 T_g 상승의 요인으로 작용(강화효과)하는^{6,8,9} 무기 케이지 부분과 T_g 를 낮게 하는 요인(가소효과)이^{10,11} 되는 유기그룹의 효과가 경화도에 따라 다르게 나타나는 것이다. 즉, 경화도가 낮을 때는 사슬의 움직임을 저지하여 T_g 를 증가시키는 무기 케이지의 효과가 더 크게 영향을 미치며 반면에 경화도가 높아지면서 유기그룹의 효과가 지배하여 T_g 를 감소시킨다.

결론

에폭시와 에폭시에 POSS를 10 wt%를 첨가한 나노복합재의 경화거동을 조사하기 위하여 T_g 와 α 를 시차열분석기를 이용하여 측정하였다. 그 결과 경화시간[Ln(time)]에 따른 α 의 변화 곡선을 기준온도를 설정하여 좌우로 수평 이동하였을 때, 경화초기 즉, 속도우세(kinetically controlled) 반응구간에서 다양한 경화온도에서 얻어진 데이터가 거의 겹쳐지고 이로부터 얻어진 활성화 에너지는 순수 에폭시와 10 wt% POSS를 첨가한 시료에서 각각 52.3과 59.5 kJ/mol로 얻어져 POSS의 첨가로 활성화 에너지가 증가하였다. 경화도에 따른 T_g 값의 변화 양상을 DeBenedetto 식을 이용하여 곡선 맞춤을 한 결과, 미경화 시료에서는 순수 에폭시보다 10 wt% POSS 첨가한 시료에서 T_g 가 더 높았으며, 경화도가 약 0.55까지는 POSS의 효과가 유지되다가 그 이상에서는 오히려 POSS가

첨가된 시료에서 T_g 가 약간 감소하였다. 이는 T_g 에 미치는 POSS의 효과가 경화도에 따라 달라진다는 것을 의미한다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1982.
2. C. A. May, *Epoxy Resins Chemistry and Technology*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1988.
3. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Coat. Technol.*, **62**, 35 (1990).
4. A. Lee and J. D. Lichtenhan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1993 (1999).
5. G. Z. Li, L. Wang, H. Toghiani, T. L. Daulton, K. Koyama, and C. U. Pittman, *Macromolecules*, **34**, 8686 (2001).
6. A. Lee and J. D. Lichtenhan, *Macromolecules*, **31**, 4970 (1998).
7. B. X. Fu, B. S. Hsiao, H. White, M. Rafailovich, P. T. Mather, H. G. Jeon, S. Phillips, J. Lichtenhan, and J. Schwab, *Polym. Int.*, **49**, 437 (2000).
8. W. Y. Chen, Y. Z. Wang, S. W. Kuo, C. F. Huang, P. H. Tung, and F. C. Chang, *Polymer*, **45**, 6897 (2004).
9. J. K. H. Teo, K. C. Teo, B. Pan, Y. Xiao, and X. Lu, *Polymer*, **48**, 5671 (2007).
10. H. Dodiuk, S. Kenig, I. Blinsky, A. Dotan, and A. Buchman, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **25**, 211 (2005).
11. C. Ramírez, M. Rico, A. Torres, L. Barral, J. López, and B. Montero, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3035 (2008).
12. J. Choi, J. Harcup, A. F. Yee, Q. Zhu, and R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11420 (2001).
13. V. L. Zevtkov, *Polymer*, **43**, 1069 (2002).
14. J. P. Pascault and R. J. J. Williams, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **28**, 85 (1990).
15. A. T. DiBenedetto, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1949 (1987).