

4,4'-Thiodibenzenethiol을 이용한 광경화형 에폭시 아크릴레이트 합성과 굴절률에 관한 연구

백승석 · 이상원* · 황석호†

단국대학교 고분자시스템공학과, 광에너지소재연구센터, *송실대학교 화학공학과
(2012년 11월 13일 접수, 2012년 11월 24일 수정, 2012년 11월 25일 채택)

Synthesis of UV Curable 4,4'-Thiodibenzenethiol-based Epoxy Acrylate and Their Refractive Index Behavior

Seung-Suk Baek, Sang Won Lee*, and Seok-Ho Hwang†

Department of Polymer Science and Engineering and Center for Photofunctional Energy Materials,
Dankook University, Yongin, Gyeonggi 448-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 331-825, Korea

(Received November 13, 2012; Revised November 24, 2012; Accepted November 25, 2012)

초록: 4,4'-Thiodibenzenethiol을 기반으로 이관능 에폭시 수지인 4,4'-thiodibenzenethiol diglycidyl ether를 직접합성 방법으로 합성하였다. 합성된 에폭시 수지가 광경화가 가능하도록 acrylic acid와 반응시켜 광경화형 고굴절 이관능 에폭시 아크릴레이트인 4,4'-thiodibenzenethiol diglycidyl ether diacrylate를 합성하였으며 ¹H NMR과 FTIR을 이용하여 화학구조를 확인하였다. 이관능 에폭시 아크릴레이트와 함께 반응성 희석제인 2-phenoxythiol ethyl acrylate를 5, 10, 15, 20, 30 wt% 희석하여 점도와 굴절률과의 상관관계를 확인하였으며 광경화 후 경화필름의 굴절률 변화를 고찰 하였다. 반응성 희석제의 농도가 증가함에 따라 경화물의 경화도가 낮아졌으며, 경화도가 클수록 경화 후 굴절률은 높아지는 경향을 확인하였다.

Abstract: UV-curable high refractive index di-functional epoxy acrylate, 4,4'-thiodibenzenethiol diglycidyl ether diacrylate, was synthesized from acrylic acid and 4,4'-thiodibenzenethiol diglycidyl ether that was obtained by reacting 4,4'-thiodibenzenethiol and epichlorohydrin using a direct method (Taffy process). Its chemical structure was identified by ¹H NMR and FTIR. After its dilution with a reactive diluent, 2-phenoxythiol ethyl acrylate as 5, 10, 15, 20, and 30 wt% content, the relationship between their viscosity and refractive index was investigated. Their degree of cure decreased with increasing the amount of reactive diluent, and the refractive index of UV-cured film increased with increasing the degree of cure.

Keywords: epoxy acrylate, 4,4'-thiodibenzenethiol diglycidyl ether, Taffy process, UV-curing, refractive index, degree of cure.

서 론

최근 광학장치, 렌즈, 보안경, 디스플레이 장치 등 다양한 플라스틱 기체에 굴절률(n)을 제어할 수 있는 코팅소재에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 코팅은 대부분 투과율이 높고, 고내열성을 유지하고, 내충격성이 높으면서도 굴절률 제어를 통하여 빛의 경로를 조절할 수 있어, 유리($n=1.51$)를 대체하여 많은 응용분야에서 적용되고 있다.

일반적으로 유기물의 굴절률을 높이기 위해서는 상대적으로 원자 질량이 큰 Cl, Br 등과 같은 할로겐 원소 혹은 벤젠

고리, 황 등의 원자를 포함한 분자구조가 유리하다고 알려져 있다.¹⁻³ 또한 최근에는 유기물보다 상대적으로 굴절률이 높은 무기물의 나노입자를 유기물에 분산하여 굴절률을 높이려는 연구가 많이 진행되고 있다.^{4,5} 그러나 할로겐 원소를 포함하는 소재는 소각하는 동안 환경오염 물질인 강산을 발생시켜 선진국에서는 사용규제를 받고 있으며, 무기물 나노입자는 유기물에 분산이 어렵고 100 nm 이상으로 입자크기가 커지면 유기물과 무기물의 큰 굴절률 차이로 인하여 최종 코팅막의 투과도가 떨어지는 문제점이 있다.

현재 광학 제품을 위한 대부분의 코팅공정은 빠른 경화시간과 생산성이 우수한 UV 광경화 코팅이 적용되고 있다.⁶ UV 광경화 코팅 조성물은 물성을 유지시키는 아크릴레이트 올리고머, 점도를 낮추어 작업성을 높여주는 아크릴레이트

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

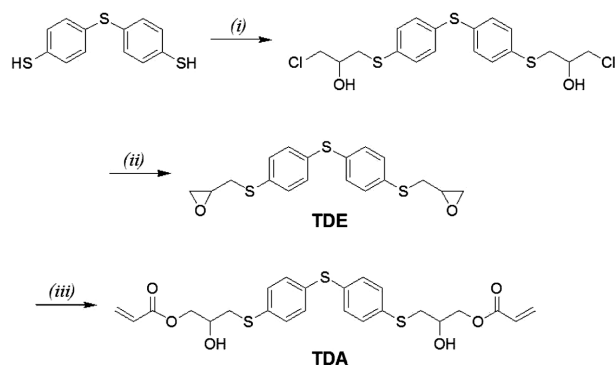
단량체, UV에 의해 라디칼을 발생시키는 광개시제 등의 구성으로 조합된다. 아크릴레이트 올리고머는 일반적으로 에폭시 아크릴레이트,⁷⁻¹⁰ 우레탄 아크릴레이트,¹¹⁻¹⁵ 불소 아크릴레이트,¹⁶ 폴리에스테르 아크릴레이트,¹⁷ 실리콘 아크릴레이트 등이¹⁸ 있으며 합성 방법에 따라 아크릴 관능기의 개수를 조절하여 합성이 가능한 장점이 있다. 따라서 아크릴레이트 올리고머와 아크릴레이트 단량체의 각각의 굴절률을 제어하여 광경화 코팅조성물의 굴절률을 제어할 수 있으며, 광학 성질은 코팅액이 경화된 후의 굴절률로 정해진다.

본 논문에서는 유기물만을 사용하여 1.6 이상의 굴절률을 가지는 고굴절 코팅막을 얻기 위하여 분자내에 벤젠고리와 황원자를 포함한 4,4-thiodibenzenethiol(TDT)을 기반으로 광경화 반응이 가능한 새로운 에폭시 아크릴레이트, 4,4-thiodibenzenethiol diglycidyl ether diacrylate(TDA)를 bulk 합성하였으며 또한 분자 구조내 벤젠고리와 황원자를 함유한 단량체, 2-phenoxythiol ethyl acrylate(2-PTEA)를 코팅조성물에 각각 5, 10, 15, 20, 30 wt% 희석한 후, 광개시제인 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide(BAPO)를 1 phr 추가하여 광경화형 코팅액 조성물을 제조하여 각각의 점도와 굴절률거동을 확인하였다. 또한 경화과정 중 노출된 광량별 코팅막의 굴절률을 측정하여 광량과 굴절률 변화간 상관관계 및 액상 굴절률과 고상 굴절률의 상관관계를 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용된 4,4-thiodibenzenethiol(TDT)는 Shou & Fu Chemical(China)에서 제조된 공업용 시약을 증류수와 시약급 메탄올(5:5 v/v) 혼합물에서 3회 재결정하여 사용하였으며, epichlorohydrin(ECH, Aldrich Co.), acrylic acid(AA, Aldrich Co.), potassium hydroxide(KOH, 대정화금), methyl ethyl ketone (MEK, 대정화금), isopropyl alcohol(IPA, 덕산이화학), toluene(Aldrich Co.), triethylamin (TEA, Aldrich. Co.), 4-methoxyphenol(MEHQ, Aldrich. Co.)은 정제과정 없이 시약급을 그대로 사용하였다. 2-PTEA는 한 농화성에서 구입하였으며, BAPO(Irgacure 819)는 BASF사에서 구입하여 사용하였다.

4,4-Thiodibenzenethiol diglycidyl ether(TDE) 합성. 교반기, 히팅멘틀, 환류장치, 온도 조절장치가 장착된 2 L 반응기에 TDT(250 g, 1.0 mol)와 ECH(368 g, 4.0 mol)를 투입하고 5 g의 KOH를 IPA(95 mL)에 녹인 후, MEK(600 mL)와 함께 투입하였다. 반응 온도는 80 °C 부근까지 올려 용매와 ECH를 환류하며 반응을 진행하였다(Scheme 1). 반응종료 후 회전증발농축기로 미반응 ECH와 IPA, MEK를 제거하고, 10 wt% KOH 수용액 1.4 L를 40 °C 하에서 천천히 적하하여 말단 에폭시화 반응을 진행하였다. 적하가 완료된 후 80 °C에서 약 3시간 동안 반응을 더 진행시켰다. 상온으로 냉각 후



Scheme 1. Reagents and conditions: (i) ECH, KOH, MEK/IPA, 80 °C; (ii) KOH, H₂O/Toluene, 80 °C; (iii) AA, TEA, MEHQ, 90 °C.

toluene(1 L)을 가하여 녹이고 증류수로 3회 더 세척하였다. 120 °C에서 감압 증류하여 톨루엔을 완전히 제거하여 투명한 오일형태의 생성물(85%)을 얻었다.

4,4-Thiodibenzenethiol diglycidyl ether diacrylate(TDA) 합성. 교반기, 히팅멘틀, 환류장치, 온도 조절 장치가 장착된 500 mL 반응기에 TDE(191 g, 0.5 mol), AA(72 g, 1.0 mol), TEA(1.3 g, 12.8 mmol), MEHQ(0.1 g, 0.8 mmol)를 투입하여 90 °C에서 반응을 진행하였다. 이때 반응 시간별로 습식 적정법인 산가(acid value)를 측정하여(ASTM D974) 미반응 AA의 양을 계산하는 방법과 시간별 FTIR의 스펙트럼에서 에폭시 특성 흡수피크인 915 cm⁻¹의 면적을 확인하여 반응도를 확인하였고, 산가가 3 mg KOH/g 이하가 되었을 때 반응을 종료하여 투명한 액상상태의 TDA(85%)를 얻었다.

코팅액 조성물 및 경화필름 제조. 코팅액 조성물은 합성된 TDA에 반응성 희석제인 2-PTEA와 경화제인 BAPO를 이용하여 제조되었으며, 그 조성비는 Table 1에 나타내었다. 코팅액 조성물 1 g을 한 면에 이형체가 코팅된 투명 PET 필름(separation film)의 2장 사이에 넣고 라미네이터에 통과하여 필름 두께가 일정하도록 유지하였으며, UV 경화장치는 Lichtzen사의 100 W 고압 수은등이 장착된 컨베이어 형태의 경화기를 실험에 사용하였다. 5~60 mpm(meter/min)의 속도로 경화반응을 진행하였으며 UVA 경화영역 길이는 약 1.5 m였다. 이때 노출광량과 조도는 EIT사의 UV PUCK II를 이용하여 측정하였다. UVA영역의 조도는 261 mW/cm²이었으며, 경화 후 코팅막의 두께는 10~20 μm였다.

Table 1. Formulation of Coatings with Synthesized Epoxy Acrylate

Entry no.	R1	R2	R3	R4	R5
TDA	95	90	85	80	70
2-PTEA	5	10	15	20	30
BAPO	1	1	1	1	1

화학구조 및 분자량 분석. FTIR 스펙트럼은 Nicolet사의 5700 모델을 이용하여 측정하였으며, 액상 시료를 KBr 원도우를 이용하여 측정하였다. 합성된 시료의 화학구조 분석은 VARIAN사의 Mercury 300 MHz ^1H NMR을 사용하였으며, 용매로 CDCl_3 를 사용하여 측정하였다. 분자량 측정은 RI 디텍터가 장착된 GPC(Waters사)에서 THF 용매를 이용하였으며, 분자량 표준물질로 단일분자량의 폴리스티렌을 사용하였다.

점도 및 굴절률 분석. Brookfield사의 모델명 DV-II+, spindle no. 2, 25 $^\circ\text{C}$ 조건하에서 측정하였다. 이때, 토크가 50~70% 유지되도록 회전속도를 조절하여 측정하였다. 굴절률은 ATOGO사의 Multi-wavelength ABBE Refractometer(model: DR-M2)를 이용하여 25 $^\circ\text{C}$ 조건에서 측정하였으며, 필름상의 굴절률은 동일 모델로 필름 위와 아래에 1-bromonaphthalene을 도포하여 측정하였다.

경화도 측정. 본 연구에서 사용한 경화도는 TGA를 이용하여 200 $^\circ\text{C}$ 에서의 중량감소분을 측정하여 중량감소분을 광경화 후 미반응 물질로 정의하였다. TGA 측정은 25 $^\circ\text{C}$ 에서 450 $^\circ\text{C}$ 까지 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온 속도로 질소 분위기하에서 측정되었으며, TA사의 TGA Q50을 이용하여 200 $^\circ\text{C}$ 에서의 남아 있는 중량을 백분율로 환산하여 경화도를 계산하였다.

산가 측정. 합성된 에폭시 아크릴레이트 1 g을 채취하여 혼합용매(toluene/methanol) 30 mL에 용해시킨 다음 지시약으로 페놀프탈레인 용액을 2~3방울 적하 후 0.1 N KOH 용액으로 적정하여 용액의 소비량을 계산하여 산가를 계산하였으며, 다음 식 (1)을 사용하였다.

$$\text{산가} = \frac{56.11 \times N \times f \times \text{KOH 소비량}(\text{mL})}{S} \quad (1)$$

N : KOH 표준용액의 농도

f : 0.1 N KOH 용액의 역가

S : 시료량(g)

결과 및 토론

TDT에 ECH을 용매겸 반응물로 이용하는 직접법 에폭시화반응('Taffy process')을¹⁹ 사용하여 합성하였다. 80 $^\circ\text{C}$ 하에서 ECH에 친핵성 치환반응을 먼저 수행한 후 같은 온도에서 폐환반응을 3시간 동안 진행하여 에폭시화반응을 종결하였다. Figure 1은 합성된 TDE의 ^1H NMR 스펙트럼이다. 에폭시 고리의 특성피크가 2.5~3.0 ppm에서 세 개의 특성피크로 새롭게 나타났으며 또한, 그 특성피크들의 면적비와 방향족 고리에 의해 나타나는 특성피크의 면적비가 3:8로 계산되었다. 또한 Figure 2(A)의 FTIR 스펙트럼에서 에폭시 고리의 특성 흡수피크를 915 cm^{-1} 에서 확인할 수 있었으며, 이로부터 에폭시화반응이 성공적으로 종결되었음을 알 수 있었다.

합성된 TDE는 아민촉매 하에서 AA와 반응에서 에폭시 고

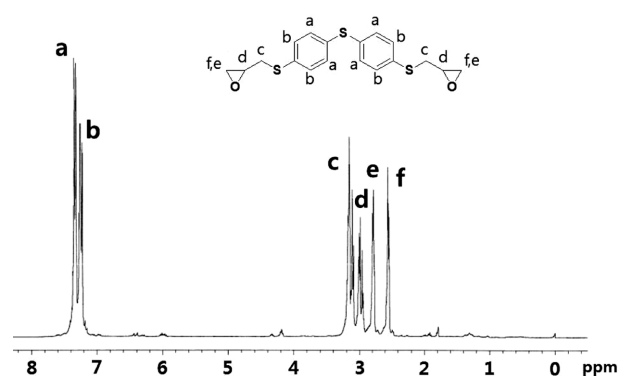


Figure 1. ^1H NMR spectrum of TDE.

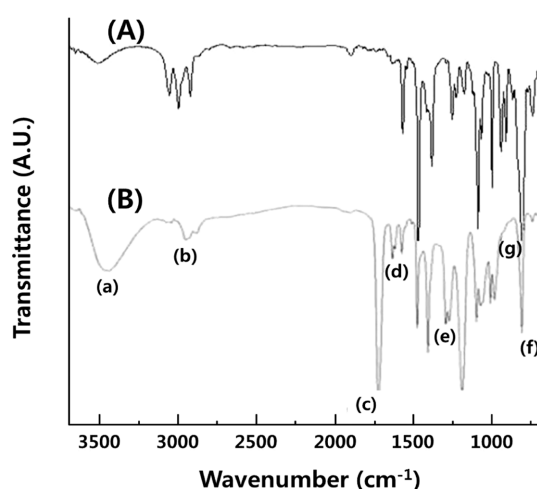


Figure 2. FTIR spectra of TDE (A); TDA (B)

리가 개환되고 새로운 에스터결합이 형성된다. 반응 후 형성된 TDA의 FTIR 결과는 Figure 2(B)에 나타내었다. Figure 2(B)에서 보이는 것과 같이 에폭시 고리의 개환으로 생성된 3500 cm^{-1} (a)의 -OH 특성 흡수피크, 2900~3200 cm^{-1} (b)에 sp^2 C-H의 흡수피크, 1720 cm^{-1} (c)에 C=O의 흡수피크, 1630 cm^{-1} (d)에 C=C의 흡수피크, 1190와 1060 cm^{-1} (e)에서 C-O의 흡수피크, 810 cm^{-1} (f)에 C=C 내 C-H out-of-plane bending에 의한 흡수피크가 나타남을 확인하였다. 또한 915 cm^{-1} (g)의 에폭시 특성 흡수피크는 완전히 사라져 에폭시 개환반응이 진행된 것을 확인할 수 있었다.

반응시간에 따라 산가가 감소한다는 것은 AA의 카르복실산 관능기가 감소하는 것을 의미하며, 이는 에폭시 고리와 반응이 진행되어 소모된다는 것으로 생각할 수 있다. Figure 3(a)에서 반응 시간별 산가의 감소와 산가를 이용하여 계산한 반응도(%)를 나타내었다. 반응도는 다음 식 (2)를 사용하였다.

$$\text{반응도}(\%) = \frac{(\text{초기 산가} - \text{측정 산가})}{\text{초기 산가}} \times 100 \quad (2)$$

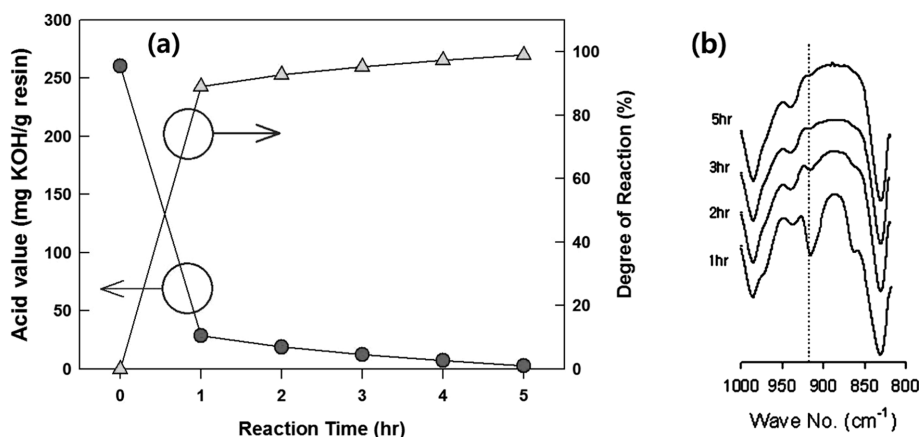


Figure 3. (a) Acid value and degree of reaction as a function of reaction time; (b) FTIR spectra of epoxy peak as a function of reaction time.

반응 초기(1시간 이내)에 대부분의 반응이 진행되었으며, 반응 1시간 이후 반응은 비교적 천천히 진행되었다. 반응 초기에 급격한 발열 반응으로 인해 반응기내 온도가 약 120 °C 까지 발생하여 수지의 젤화를 막기 위하여 냉각수 투입으로 반응온도를 조절하였다. 또한 Figure 3(b)에서 볼 수 있듯이 FTIR 스펙트럼상에 에폭시 관능기의 특성 흡수피크도 반응 시간에 따라 그 면적이 감소함을 볼 수 있었으며, 반응 말기에는 에폭시 관능기의 특성 흡수피크를 확인하기 어려울 정도로 에폭시 관능기의 특성 흡수피크의 면적이 현저하게 줄어들었다. 따라서 반응이 진행되면서 TDE의 에폭시 관능기와 AA의 카르복실 관능기가 동시에 사라지는 것을 확인함으로써 원하는 반응이 진행되었음을 알 수 있었다.

Figure 4에 합성된 TDA의 GPC 결과를 보여주고 있다. 위 결과에서 TDA의 순도는 약 85%를 나타내는 (b)영역이며, (a)영역(~12%)은 반응중 생성된 TDA보다 고분자량의 부산물로 판단된다. 또한 (c)영역(~3%)은 TDE에 AA가 한분자 혹은 전혀 반응하지 않은 미반응물로 판단된다.

2-PTEA의 함량에 따라 TDA의 점도 변화를 Table 2에 나타내었다. 적은양의 반응성 희석제, 2-PTEA를 혼합하였을 때는 비교적 점도 하락 효과가 컸으나, 2-PTEA의 양이 증가될

수록 점도 하락의 효과는 낮아지는 경향을 보였다. 이는 TDA와 2-PTEA와의 상용성이 좋아 상대적으로 점도가 높은 TDA 분자간 인력이 일정농도 이상에서는 더 이상 존재하지 않아 상대적으로 점도가 낮은 2-PTEA 점도에 수렴된 결과로 판단된다. 2 mpm의 속도로 광경화시킨 각각의 시편에 대한 TGA 경화도는 반응성 희석제의 농도와 관계없이 약 97~99%로 거의 일정하였다. 점도와 경화도의 상관관계가 미비하였다.

컨베이어 벨트 속도를 2 mpm으로 경화시킨 경화물 시편의 2-PTEA의 함량에 따른 굴절률과 액상상태의 굴절률을 Figure 5에 나타내었다. 액상 굴절률과 고상 굴절률 모두 2-PTEA의 함량에 따라 1차 함수관계의 선형성을 나타내고 있으며, 도출된 함수로 임의의 2-PTEA의 함량에 따른 액상 및 고상 굴절률을 예측할 수 있는 간단한 모델식을 도출할 수 있었다.

위의 결과에서 볼 수 있듯이 동일 함량의 2-PTEA에서 고상 굴절률은 액상 굴절률보다 상대적으로 높게 측정되었다. 또한 2-PTEA의 함량이 증가할수록 그 차이도 함께 증가하는 결과를 얻을 수 있었다. 일반적으로 굴절률은 분자의 밀도와 상관관계가 밀접하다. 즉, 같은 분자구조에서 분자량이 증대되면 분자 밀도가 증가하므로, 굴절률도 증가한다. 따라서 2-PTEA의 함량이 증대할수록 고상 굴절률과 액상 굴절률의 차이가 커지는 이유는 액상에서 분자구조와 분자량이 상대적으로 TDA보다 작은 2-PTEA가 경화가 진행되면서, 라디칼 중

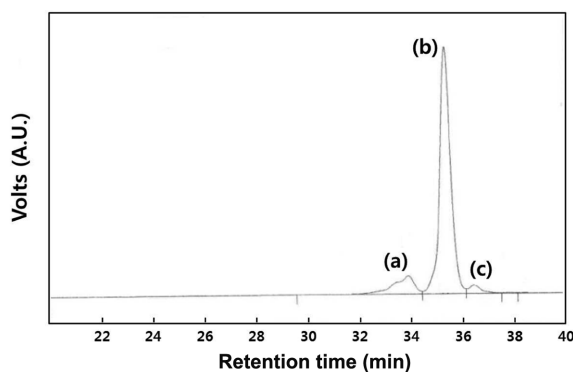


Figure 4. GPC trace of TDA.

Table 2. Viscosity of Coating Formulations and Degree of Cure for UV-cured Film as Reactive Diluent Content

Entry	RO	R1	R2	R3	R4	R5
Content ^a (wt%)	0	5	10	15	20	30
Viscosity ($\times 10^3$ cPs)	81.0	33.2	21.5	13.8	5.16	1.13
Degree of cure ^b (%)	97.40	98.13	98.71	99.13	99.07	98.09

^a2-PTEA content. ^bMeasurement at 2 mpm.

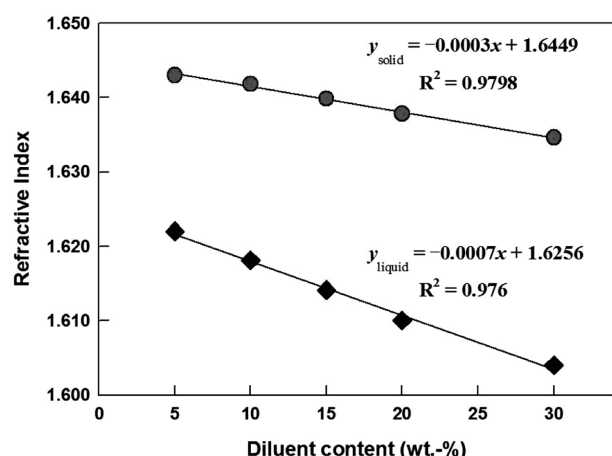


Figure 5. Solid-state (●) and liquid-state (◆) refractive indexes as reactive diluent content.

Table 3. Exposed Intensity of UV Radiation, Degree of Cure, and Refractive Index (RI) of the Cured Film as a Function of Conveyor Belt Speed

Belt speed (mpm)	5	10	20	30	40	60
UV intensity (mJ/cm ²)	4698	2349	1175	783	587	392
Degree of cure (%)	99.13	98.31	97.52	92.06	89.17	80.73
RI of cured film	1.6398	1.6394	1.6377	1.6311	1.6309	1.6292

합으로 인하여 분자 구조가 커지고 분자량 증가폭도 TDA보다 크므로, 굴절률 증가 효과도 상대적으로 커진 것으로 판단된다.

UVA 영역의 조도가 261 mW/cm²인 컨베이어 벨트형 UV 경화기에서 컨베이어 벨트의 속도를 조절하여 광량을 조절하여 필름에 조사하였으며 그 광량을 Table 3에 나타내었다. 또한 코팅 조성물, R3(2-PTEA 15 wt% 혼합 조성물)를 컨베이어 벨트 속도에 따라 각각 경화를 진행한 후 TGA 경화도와 경화 굴절률을 측정하였다(Table 3).

Figure 6에서 보는 바와 같이 컨베이어 벨트 속도가 증가함에 따라 70~130 °C 온도구간에서 중량감소가 일어남을 확인할 수 있다. 이는 광경화 과정 중 삼차원 망상구조에 편입되지 못한 미반응물들이 기화되는 것으로 판단되며, 본 연구에서는 삼차원 망상구조에 참여한 부분을 경화도로 정의하고 광경화 후 경화도를 계산하였다.²⁰ 컨베이어 벨트의 속도가 증가할수록 TGA에 의한 경화도는 감소하였다. 이는 컨베이어 벨트 속도는 코팅액 조성물에 노출된 광량과 비례하며, 따라서 경화반응 후 코팅막의 경화도가 변화된 것으로 판단된다. 노출된 광량이 증가할수록 경화된 코팅막의 경화굴절률

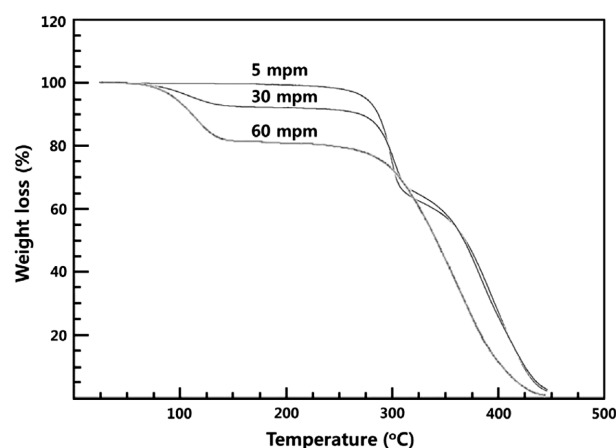


Figure 6. TGA thermograms for R3 coating formulation cured under different belt speeds.

도 일정하게 증가하는 상관관계를 보여주고 있다. 이는 앞의 결과에서 설명하였듯이 경화 굴절률은 분자량 증가, 즉 경화도와 관련이 있는 것으로 판단된다.

결론

TDT를 이용하여 말단에 에폭시 수지를 도입한 4,4'-thiodibenzenethiol diglycidyl ether를 합성하였으며, 여기에 광경화가 가능하도록 아크릴기를 도입한 TDA를 합성하여 FTIR과 습식적정법을 이용해 반응이 진행됨을 확인하였다. 또한 합성된 TDA에 반응성 희석제인 2-PTEA를 혼합하여 점도 변화 및 광경화 전후의 굴절률을 비교하였으며, 2-PTEA의 함량에 따라 굴절률을 예측할 수 있는 모델식을 도출하였다. 광량의 변화에 따른 경화도 및 굴절률 측정으로 경화도와 굴절률은 비례하는 상관관계를 얻을 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2011-B01) 및 대경광역경제권 선도산업 R&D 사업(R0001590)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. H. K. Shobha, H. Johnson, M. Sankarapandian, Y. S. Kim, P. Rangarajan, D. G. Baird, and J. E. McGrath *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2904 (2001).
2. W. Groh and A. Zimmermann, *Macromolecules*, **24**, 6660 (1991).
3. A. Nebioglu, J. A. Leon, and I. V. Khudyakov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2155 (2008).
4. D. S. Amey and T. E. Wood, U.S. Patent 6,432,526 B1 (2002).
5. J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
6. C. Decker, T. N. Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
7. Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**,

- 4071 (1984).
8. T. Matynia, R. Kutyla, K. Bukat, and B. Pienkowska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1583, (1995).
9. M. Bajpai, V. Shukla, and A. Kumar, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 271 (2002).
10. T. Maruno, S. Ishibashi, and K. Nakamura, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3211 (1994).
11. M. A. Ali, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 879 (1996).
12. J. W. Yoo and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 376 (1999).
13. H. D. Kim, D. J. Lee, J. H. Choi, and C. C. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, 38 (1994).
14. K. H. Lee and B. K. Kim, *Korea Polym. J.*, **4**, 1 (1996).
15. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1339 (1992).
16. R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, and A. Priola, *Prog. Org. Coat.*, **36**, 70 (1999).
17. W. Shi, and B. Randy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1129 (1994).
18. T. R. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1293 (1986).
19. A. Kumar and S. K. Gupta, *Reaction Engineering of Step Growth Polymerization*, Plenum, New York, 1987.
20. C. Dizman, S. Ates, L. Torun, and Y. Yagci, *Beilstein J. Org. Chem.*, **6**(56), doi:10.3762/bjoc.6.56 (2010).