

실리콘 변성 폴리아크릴계 Hybrid Elastomer의 제조와 그 특성

이병철 · 강두환[†]

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 단국대학교 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 측정된 결과 400 °C에서 무게 잔존율(*W_c*, %)은 APTS의 함량이 증가할수록 55에서 63%로 증가하여 나타났다. 제조한 SMPA에 증점제, 가교제 등의 각종 첨가제들을 가하여 SMPA 실란트를 제조하였다. 접착특성을 측정된 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 갖추고 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 씰링재는 건축물들의 외장에 대한 새로운 공법들이 개발됨에 따라 더불어 발전하게 되었으며 1960년대에는 유성코킹이 씰링재의 주류를 이룬 반면에 그 이후로는 폴리실과이드계, 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-butanone 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 승온 시킨 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 PXP-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.

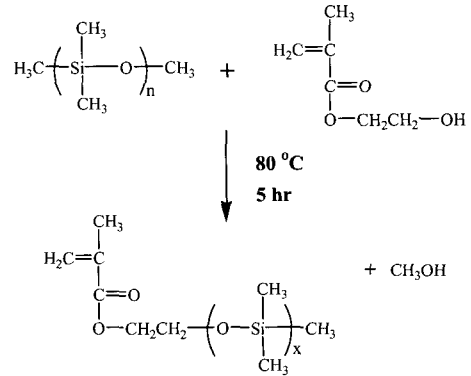
비중과 수축률 측정. 비중과 수축률은 KS F 3204에 따라 측정하였다. 비중은 측정 장치의 링에 시료를 충전하기 전과 후의 무게 차이로 측정하였으며, 수축률은 링에 시료를 4 mm 두께로 충전한 후 나머지 부분을 물로 채우고 그 물은 뷰렛으로 용적을 구하였다. 또한 상온에서 15일 방치 후 다시 물의 용적을 측정하여 다음 식을 이용하여 수축률을 구하였다

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

여기서, V_c : 시료의 용적(mL), $V_c = V_f - V_1$
 V_f : 물의 링 용적(mL)
 V_1 : 시료 4 mm 두께로 충전 후 물 용적(mL)
 V_2 : V_1 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 측정된 결과 1660 g/mol 이었으며 이들 결과로부터 SH의 합성이 잘 이루어졌음을 확인하였다.



Scheme 1. Synthesis of polydimethylsiloxane branched HEMA.

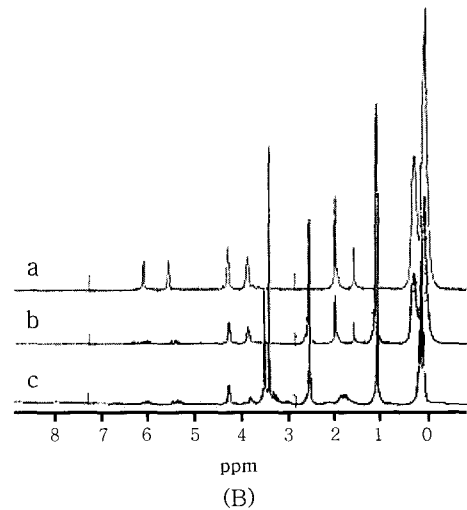
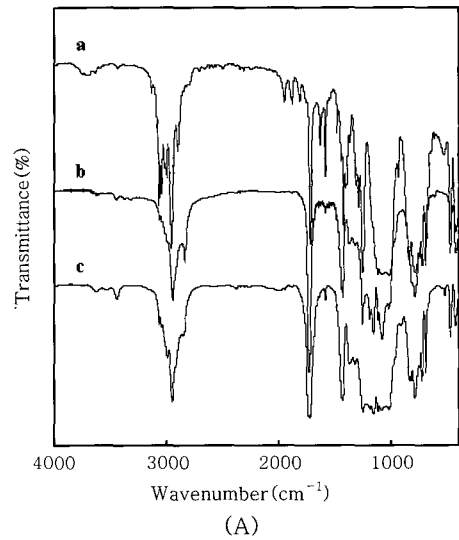
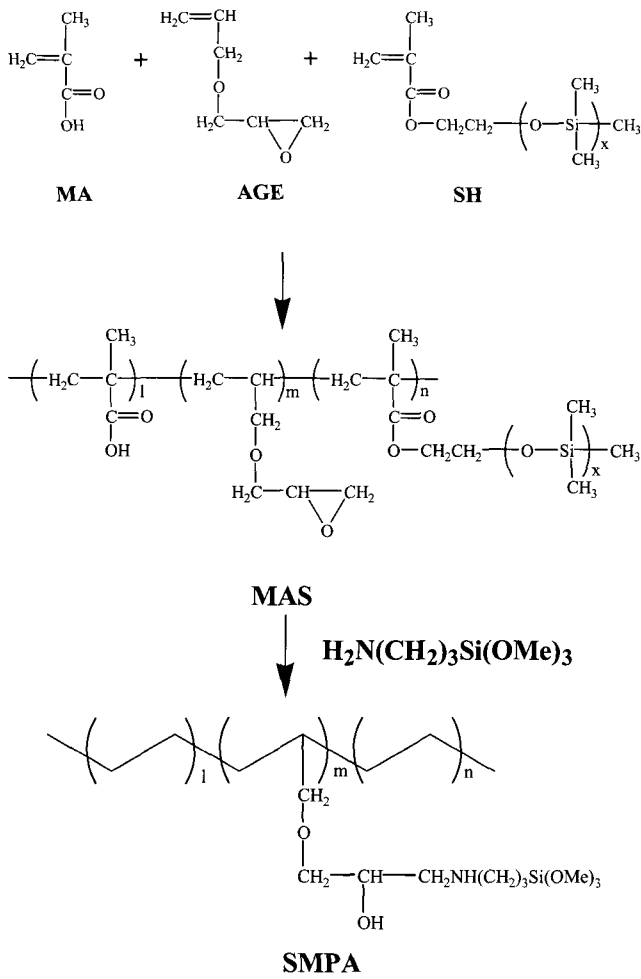


Figure 1. Spectra of SH(a), MAS(b), and SMPA(c) (A : FTIR, B : $^1\text{H-NMR}$).

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.

시켜 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⁻¹에서 Si-O 결합, 1243 cm⁻¹에서 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크, 1270 cm⁻¹에서 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⁻¹에서 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 ϕ에 대한 그

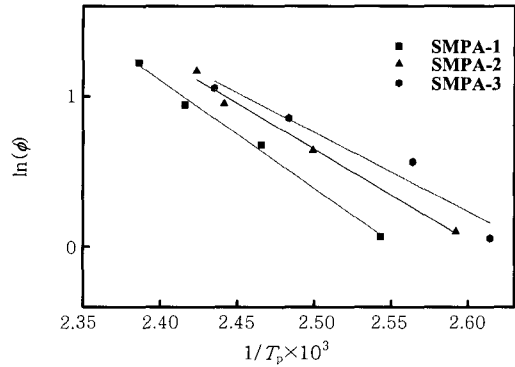


Figure 2. Activation energy of SMPA calculated from Ozawa equation.

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

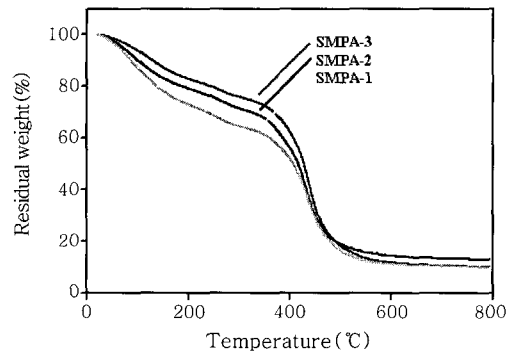


Figure 3. TGA results of SMPA.

래프이며 기율기로부터 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

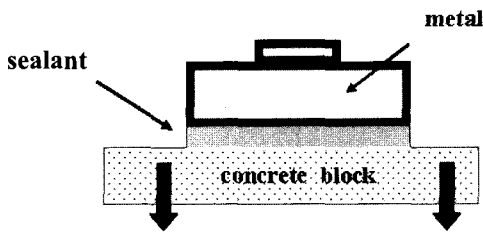
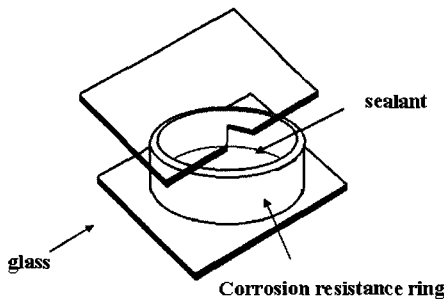


Figure 4. Specimen for adhesion test.

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



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

Figure 5. Specific gravity and shrinkage rate test specimen.

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) ±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.

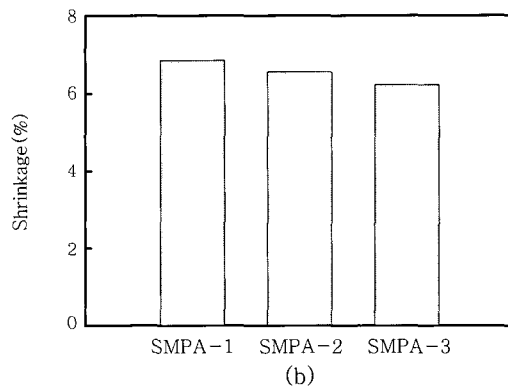
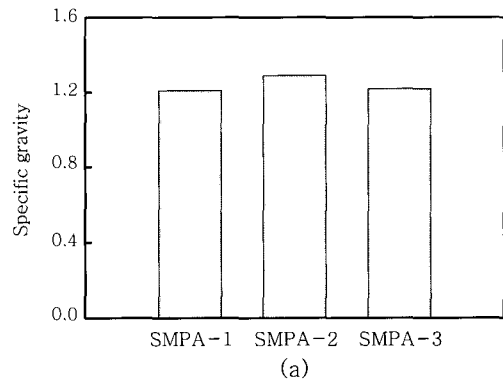


Figure 6. Specific gravity and shrinkage rate for SMPA sealant.

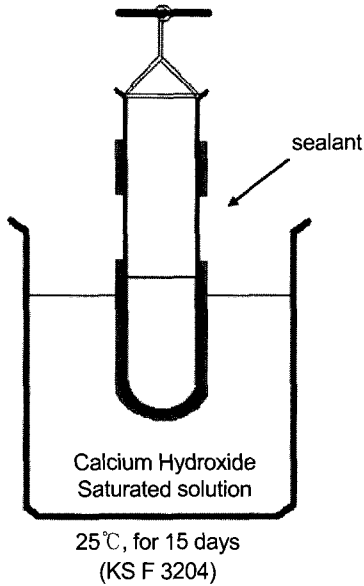


Figure 7. Alkali resistance test specimen.

결 론

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 측정 한 결과 400 °C에서 무게잔존율(W_r , %)은 APTS의 함량이 증가할수록 55, 58 및 63%로 증가하여 나타났다. 또한 접착특성을 측정 한 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.

참 고 문 헌

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).