

지방족 가교 폴리에스테르-실리카 복합재료의 제조 및 열적특성

오창진* · 박수동** · 한동철* ·*** · 꺾기섭* ·†

*경북대학교 고분자공학과, **한국전기연구원, ***구미전자정보기술원
(2010년 4월 5일 접수, 2010년 5월 29일 수정, 2010년 6월 14일 채택)

Preparation and Thermal Properties of Aliphatic Network Polyester-Silica Composites

Chang-Jin Oh*, Su-Dong Park**, Dong Cheul Han***, and Giseop Kwak* ·†

*Department of Polymer Science, Kyungpook National University,
1370 Sankyuk-dong, Buk-ku, Daegu 702-701, Korea

**Korea Electrotechnology Research Institute,
28-1 Seongju-dong, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 641-120, Korea

***R&D Affairs Department, Gumi Electronics & Information Technology Research Institute,
Block 13 1-1, the 4th Gumi Industrial Complex, Bongsan-ri Sandong-myeon, Gumi si, Gyeongsangbuk-do 730-853, Korea
(Received April 5, 2010; Revised May 29, 2010; Accepted June 14, 2010)

초록: 졸-겔법을 이용한 실리카를 지방족 폴리에스테르 주사슬에 가교구조로 도입한 하이브리드 복합재료를 합성하여 열전소자의 버퍼코트층으로의 적용가능성을 검토하였다. 고분자 기지로 사용된 폴리에스테르는 240 °C의 고온에서 열처리 시간에 따라 30~90 °C 정도 열분해개시 온도가 증가하였고, 폴리에스테르-실리카 복합재료는 실리카의 첨가 비율에 따라 30~50 °C 정도 열분해 개시온도가 증가하였다. 폴리에스테르-실리카 복합재료는 실리카가 Knoevenagel 축합반응을 방해하는 요소로 작용하여 폴리에스테르에 비해 열처리후에도 변색이 일어나지 않았고, 광학특성 변화가 작았다. 이들 복합재료의 열전도도는 실리카의 첨가량에 따라 선형적으로 증대되었다.

Abstract: The hybrid composites of aliphatic polyester-silica were prepared via a sol-gel reaction and their potential application using as a buffer coating layer in the thermoelectric device were investigated. When aliphatic polyesters were thermally treated at a high temperature of 240 °C, the polymer showed an increases in thermal degradation temperature by 30~90 °C according to the thermal treatment time. The polyester-silica composites showed an increases in thermal degradation temperature by 30~50 °C according to the content of the added silica. Polyester-silica composite showed neither discoloration nor change in optical properties because Knoevenagel condensation reaction was hindered by silica structure. The thermal conductivity of the composites increased linearly according to the content of added silica.

Keywords: aliphatic polyester, silica, sol-gel reaction, hybrid composite, thermoelectric device.

서 론

최근 유기물에 무기 물질을 첨가한 유-무기 하이브리드 복합재료에 대한 폭넓은 연구가 이루어지고 있다. 유-무기 하이브리드 복합재료는 각각의 특성을 겸비하고, 전혀 다른 새로운 특성을 가지게 될 것으로 기대되어 하이브리드 재료에 대한 연구가 많은 관심을 끌고 있다. 특히, 고분자 복합재료는 본연의 재료의 특성을 향상시키거나 새로운 기계적 성질, 열적 성질, 광학적 성질, 자기적 성질 등과 같은 물리적 성질의 향상을 가져오는 것으로 보고되고 있다.¹⁻³ 복합재료 제조 방법 중 특히 졸-겔법(sol-gel processing)은 조성비 조절이 용이하고 저온에서 수행할 수 있는 장점이 있다. 또한 복잡한 장치가 필

요치 않아 경제적인 장점을 가지고 있다.⁴

한편, 가수분해성, 생분해성, 생체 적합성을 가지는 지방족 폴리에스테르는 대부분 의료용으로 연구가 활발히 이루어지고 있고, 열전소자의 봉지재 및 충전체에 관한 응용은 전무하다.⁵⁻¹⁰ 이전 연구에서 보고한 바와 같이, 말로네이트기를 주사슬에 포함하는 지방족 폴리에스테르의 전구체(prepolymer)는 꺾상태의 의고체(quasi-solid)로 우수한 접착성을 가지고 있어 봉지재, 충전체로서의 잠재적인 응용가능성이 기대된다. 또한, 경화제 사용없이 고온 열처리에 따라 쉽게 경화가 일어나고, 그 가교구조로 인해 열안정성, 기계적 강도, 접착성이 현저히 증가하는 것을 확인하였다.¹¹⁻¹³

열을 직접 전기에너지로 바꾸어 주는 열전현상(thermoelectric effect)을 이용한 열전 발전은 지구 온난화 및 화석 연료의 고갈 등으로 인한 환경 친화적인 자연 에너지원에 대한 국제적 요구에 합당

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: gkwak@knu.ac.kr

한 에너지 이용기술로 여겨져 많은 연구가 이루어지고 있다.^{14,15} 온도차에 의해서 기전력이 발생하는 열전발전기는 고온부와 저온부의 온도차로 인해서 열응력(thermal stress)이 필연적으로 발생하게 된다.¹⁶ 또한 기본적으로 열전발전 시스템은 멀티 시스템으로 구성되는데 고정된 구조물에 부착된 상황에서 고정부의 미세 이동이나 온도 변화로 인해서 발생하는 열-기계응력(thermo-mechanical stress)에 의해 구성 부품의 국부적 파손으로 전력 손실 및 효율감소, 신뢰성 향상에 대한 문제점이 있다. 열전효율을 높이기 위해 소재기술, 열전소자 모듈 설계기술, 플립칩 본딩기술, 접촉저항 개선기술 등에 많은 노력을 기울이고 있다. 하지만, 관련 산업의 급속한 성장추세에도 불구하고 열전소자에서 발생하는 열응력과 압축하중시 응력을 완화하는 응력완화층(buffer coat)의 적용 예는 미비하고, 그와 관련된 재료로서 폴리에스테르 수지에 관한 연구는 전무하다.

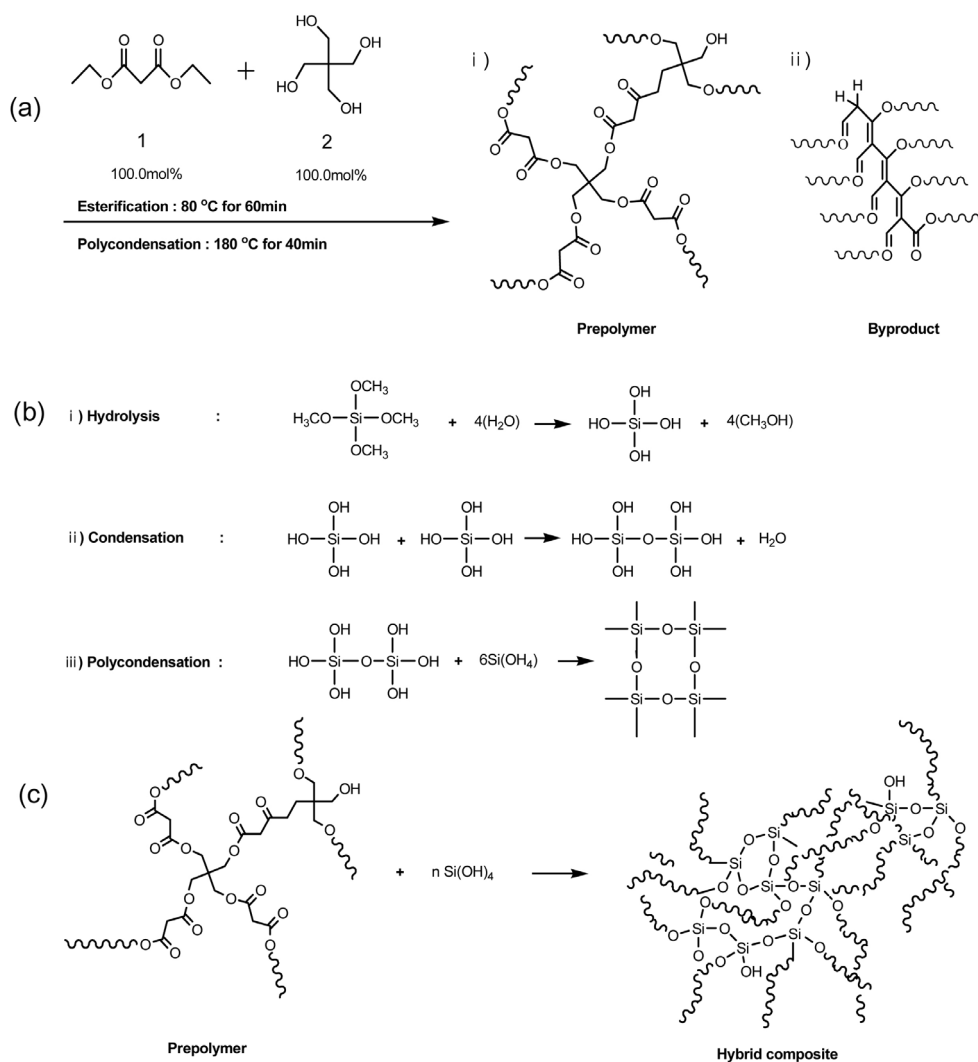
이러한 사실을 근거로 본 연구팀은 열전현상을 이용한 열전소자에 적용되는 pn 반도체의 신뢰성 향상과 다이(die)와 봉지재 사이에서 발생하는 응력을 흡수하는 응력완화층으로써 폴리에스테르-실리카 복합체의 잠재적인 응용가능성에 관하여 검토하였다. 줄-젤법을 이

용하여 가교구조를 가지는 폴리에스테르-실리카 하이브리드 복합체를 합성하여 이들의 광학 특성 및 열적 특성을 조사하였다.

실 험

프리폴리머 합성. 프리폴리머(Scheme 1)는 선행연구에서 사용한 방법과 동일한 방법으로 합성되었다.¹⁷ Diethylmalonate(1) (Aldrich, USA) 9.41 g과 pentaerythritol(2) (TCI, Japan) 4.0 g을 80 °C에서 1시간 동안 감압하에서 에스테르화 반응시킨 후, 180 °C로 천천히 승온시켜 40분 동안 유지하였다. 반응 정지후 *n*-hexane으로 3회 세척하여 미반응 단량체를 제거하고 진공 오븐에서 건조하여 무색 투명한 검상태의 최종생성물을 얻었다.

필름 제조. 프리폴리머를 DMF(dimethylformamide)에 용해시켜 10 wt% 용액을 제조하였다. 제조한 용액에 다양한 조성의 TMOS(tetramethoxysilane)를 첨가하였다. 사용된 재료의 무게비는 Table 1에 나타내었다. 1시간 동안 교반·반응시킨 후 가수분해 반응이 일어나도록 미량의 물을 가하고 24시간 동안 교반하여 균질한(homo-



Scheme 1. (a) Prepolymer synthesis; (b) sol-gel process mechanism of TMOS; (c) preparation of polyester-silica hybrid composite.

Table 1. Preparation of Polyester(PE)-Silica Composites^a

Sample	Prepolymer ^b (g)	TMOS(g)	Silica ^c (wt%)
PE-Silica 10	10.00	0.10	4.11
PE-Silica 20	10.00	0.20	7.32
PE-Silica 50	10.00	0.50	16.49
PE-Silica 75	10.00	0.75	18.18
PE-Silica 100	10.00	1.00	28.32

^aHydrolysis ratio (defined as the molar ratio $h=H_2O/TMOS$) was $h=4$.

^b10 wt% solution in DMF. ^cCalculated from the amount of added TMOS.

genous) 졸을 제조하였다. 제조된 용액을 슬라이드 글라스에 캐스팅한 후, 용매 및 가수분해 반응으로 생성된 알코올을 증발시키기 위해 80 °C에서 1차 건조하였다. 180 °C에서 5시간 후중합(post-polymerization)하여 두께 10~200 μm의 자립막(free-standing film)을 얻었다.¹² 형성된 필름의 열처리하는 모두 240 °C에서 1~4시간 동안 수행하였다.

측정. 열중량분석은 Seiko TG/DTA 320을 사용하여 측정하였다. 가시 영역의 흡수와 형광분광분석은 각각 JASCO V-650 분광광도계와 JASCO-FP6500 형광광도계로 측정하였다.

열확산도를 측정하기 위하여 Laser flash법을 이용하는 Netzsch LFA 457을 사용하여 측정하였다. Laser flash법은 Laser flash를 광원으로 하여 시료 표면에 투사된 광원에 의해 전달되는 열이 반대편으로 전달될 때의 시간을 측정하는 방법이다. 반대편의 온도가 최대가 되는 시간의 half time을 측정하여 식 (1)로부터 열확산도를 측정할 수 있다.

$$\alpha = 0.1388 L^2/t_{0.5} \quad (1)$$

상기 식에서 α , L , t 는 각각 열확산도, 샘플의 두께, 시간이다.

열전도도(k)는 열확산도(α), 밀도(ρ), 비열(c_p)에 의해 결정되어 지고 식 (2)와 같다.

$$k = \alpha \rho c_p \quad (2)$$

샘플의 비열 측정은 TA Instrument inc DSC Q2000로 측정하였고, 밀도는 Sartorius ME235을 사용하여 측정하였다.

결과 및 토론

Scheme 1은 (a) 폴리에스테르의 중합과정과 단량체의 구조식, (b) 졸-겔 반응 메커니즘, (c) 폴리에스테르-실리카 하이브리드 복합체의 제조과정을 나타낸 것이다. TMOS의 졸-겔반응을 통하여 폴리에스테르와 실리카 사이의 유-무기 하이브리드 복합체료를 얻었다. 이전의 연구에서 보고되었듯이 디에틸말로네이트의 산성 메틸렌기의 탈수소화에 필요한 열이 상온에서 -31 Kcal/mol로 매우 작다.¹⁸ 따라서, 고분자 기지로 사용된 폴리에스테르는 주사술에 말로네이트기를 가짐으로써 고온에서 열처리를 통해 부반응으로 자기축합 형태의 Knoevenagel 반응을 하게 된다(Scheme 1. a, ii).¹² 자기축합 형태의 Knoevenagel 반응(Knoevenagel type self-condensation)은 일반적으로 시아노(cyano)기, 니트로(nitro)기와 에스테르(ester)기 같은 전자받개(electron withdrawing group)에 직접 결합되어 활

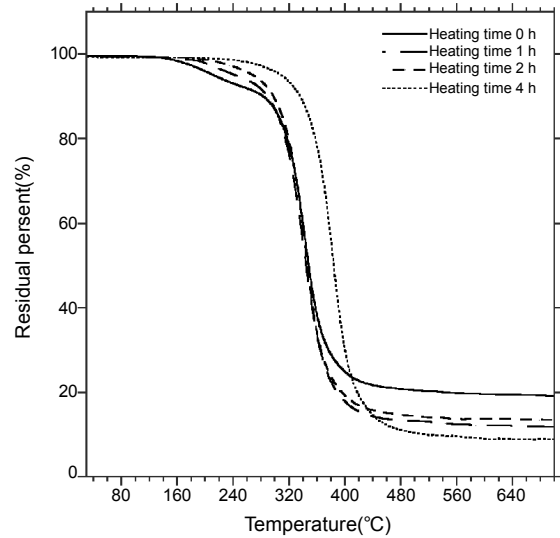


Figure 1. Effect of thermal treatment time on thermal degradation of polyester samples.

Table 2. Thermogravimetric Analysis (TGA) of Thermally Treated Polyester Film Samples^a

Heating time	0 h	1 h	2 h	4 h
Weight loss				
$T_{5\%}$ (°C) ^b	212.24	243.39	268.87	308.74
$T_{10\%}$ (°C) ^c	273.09	289.61	297.87	335.92

^aTGA: Heating rate of 10 °C/min; Polymer samples: heated at 240 °C for different heating times. ^bTemperature at which 5% weight loss occurred.

^cTemperature at which 10% weight loss occurred.

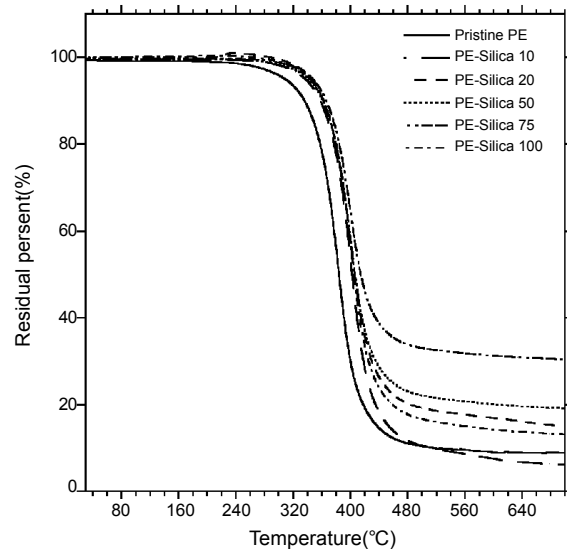


Figure 2. TGA curves of PE-Silica hybrid composite samples (thermally treated at 240 °C for 4 h).

성화된 산성 메틸렌기를 가지는 화합물과 케톤(혹은 알데히드) 화합물을 염기촉매의 존재하에서 축합반응시켜 이중결합을 가지는 화합물을 생성시킬 수 있다. 이 반응을 Knoevenagel 축합반응이라 부른다.¹⁹⁻²¹ 이 부반응을 통해 부분적인 가교구조를 가지게 되고 열처리

시간에 따라 가지화도가 달라질 것으로 예상된다.

열처리 시간에 따른 가지화도가 열적 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA) 측정을 행하였다. Figure 1에 보여지는 것과 같이 열처리 시간이 증가함에 따라 열분해 개시온도가 증가함을 볼 수 있다. 열처리 시간이 증가함에 따라 Knoevenagel 축합반응에 따른 가교구조를 이루는 부분들이 증가하는 것으로 사료된다. 가지화도가 점점 더 커지게 되어 열분해 개시온도의 증가를 나타내었다. Table 2에 TGA 곡선으로부터 폴리에스테르의 초기 무게가 각각 5%, 10% 감소되는 온도($T_{5\%}$ 와 $T_{10\%}$)를 나타내었다. 열처리 전과 비교해서 열처리 시간에 따라 약 30~90 °C 정도 높아졌음을 알 수 있다. 특히, 240 °C에서 4시간 열처리 한 필름의 경우 열분해 개시온도가 최고 90 °C 정도 증가하였다.

상기결과를 토대로 폴리에스테르-실리카 하이브리드 복합재료는 모두 240 °C에서 4시간 동안 열처리 과정을 수행하였다. Figure 2에 나타내는 것과 같이 실리카를 첨가함에 따라 폴리에스테르와 비교해서 복합재료 모두가 $T_{5\%}$ 의 30~50 °C 정도 열적 안정성이 증가함을 볼 수 있다. Knoevenagel 축합반응에 의해서 가교구조의 형성뿐 아

니라, 실리카와 폴리에스테르간의 가교 결합으로 인해 열분해 반응이 지연되거나, 생성된 실리카가 기지 내에서 열을 흡수하여 내열 특성을 증가시켰을 것으로 생각되어진다. 고분자 기지와 실리카 무게 함량이 1 : 0.5일 때(PE-Silica 50) 열적 안정성이 최대를 나타내었다. 하지만 실리카 함량이 폴리에스테르 대비 50%를 초과할 경우 오히려 약간의 열적 안정성의 감소를 보였다. 이는 기지와 실리카간의 가교가 완전히 이루어지지 않고, 폴리에스테르와 실리카가 불균질(heterogeneous)해지기 때문인 것으로 사료된다.

이전 연구결과에 따르면, Figure 3(a)에 나타낸 바와 같이 말론산 에스테르를 포함하는 폴리에스테르는 240 °C에서 열처리 시간이 증가함에 따라 300~450 nm 영역에서 흡수 띠가 두드러지게 증가하였고, 무색 투명하던 필름이 열처리 후 연한 노란색으로 변화되었다.^{12,13} 이는 폴리에스테르 기지내에 Knoevenagel 축합반응에 의해 공역 구조가 형성되었음을 의미한다.^{11,12,17} PE-Silica 50의 열처리 전·후 UV-vis 흡광 스펙트럼은 Figure 3(b)에 나타내었다. 반면, 열처리 후 카보닐기의 $n-\pi^*$ 전이에 기인하는 315 nm 중심으로 흡수띠가 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 즉, 폴리에스테르-실리카 하이

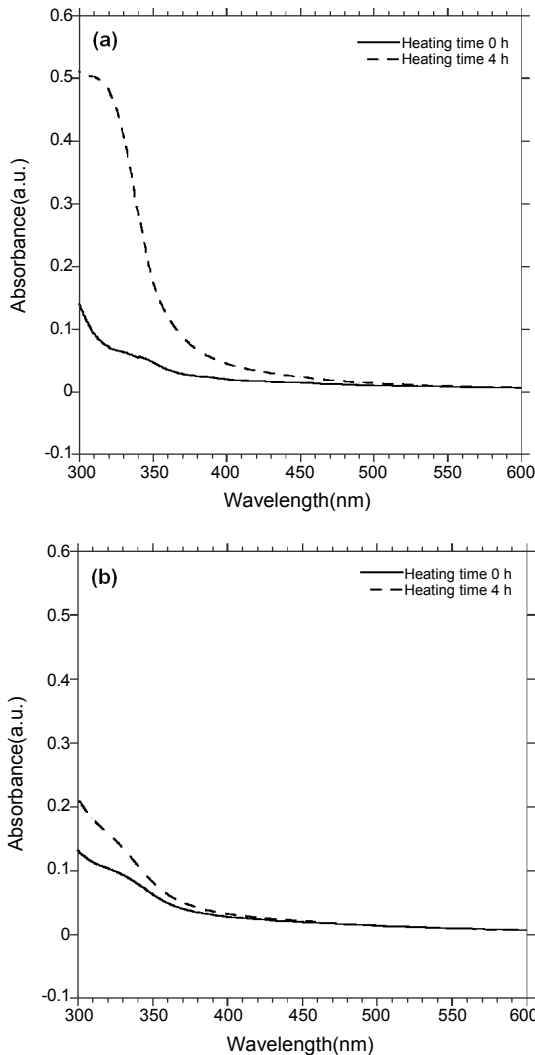


Figure 3. UV-vis absorption spectra of (a) polyester film; (b) PE-Silica 50 composite film.

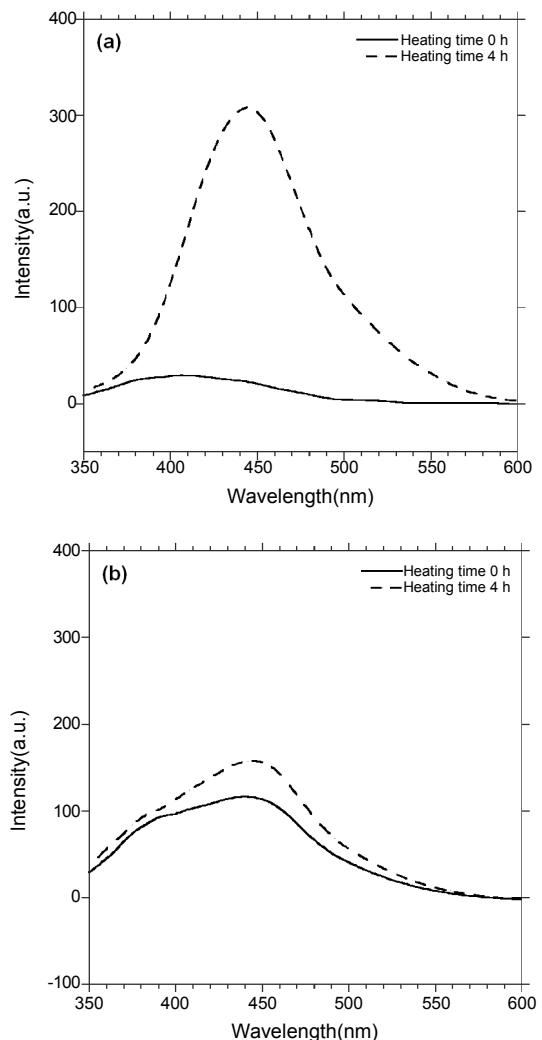


Figure 4. Photoluminescence spectra of (a) polyester film; (b) PE-Silica 50 composite film.

Table 3. The Density, Specific Heat, Thermal Diffusivity and Conductivity of Polyester and PE-Silica Composites^a

Sample	Property	Temperature (°C)	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g · K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/m · K)
Pristine film		28.700	1.310	1.437	0.048	0.090
PE-Silica 10		27.800	1.320	1.436	0.084	0.159
PE-Silica 20		27.100	1.350	1.436	0.096	0.186
PE-Silica 50		27.000	1.350	1.438	0.124	0.241
PE-Silica 75		27.100	1.330	1.439	0.133	0.255
PE-Silica 100		27.700	1.360	1.438	0.177	0.346

^aAll samples were thermally treated at 240 °C for 4 h.

브리드 복합필름은 열처리 전·후 흡수띠의 변화가 작고 변색 또한 일어나지 않았다. 이는 폴리에스테르 지지 내에서 실리카가 Knoevenagel 축합반응을 방해하는 요소로 작용한 것으로 사료된다. 즉, 열처리 전 폴리에스테르와 실리카가 저온에서 졸-겔 반응을 통하여 가교구조를 가지게 되고, 고온 열처리시 주사슬의 말로네이트기에서 기인하는 Knoevenagel 축합반응을 통해 형성되는 가교구조의 비율이 작아지는 효과를 나타낸 것이다.

이전 연구에서 보고된 바와 같이 말론산 에스테르를 포함한 폴리에스테르는 가지화도의 차이로 인해 형광 특성에도 크게 영향을 받는다(Figure 4(a)). 하지만, 폴리에스테르-실리카 하이브리드 복합재료는 열처리 후 가지화도의 차이가 크지 않기 때문에 형광의 세기 또한 전·후 변화가 작을 것으로 예상된다. 복합재료의 열처리 전·후 형광 변화를 알아보기 위해 형광 분석을 행하였다. PE-Silica 50의 형광 스펙트럼을 Figure 4(b)에 나타내었다. 복합체 필름은 440 nm에서 최대 피크를 나타내었고, 열처리 전·후의 형광 세기의 변화가 적은 것을 확인할 수 있었다. 실리카가 자기축합 형태의 Knoevenagel 반응에 의해 형성되는 공역구조의 방해 요소로 작용하여 공역구조의 부분적인 감소에 기인하는 결과라고 생각된다.

제조된 폴리에스테르-실리카 복합재료의 열전소자의 버퍼코트층으로의 적용가능성을 알아보기 위해 상온에서 열전도도 측정을 수행하였다. Table 3에서 보여지는 것과 같이 폴리에스테르-실리카 복합재료의 밀도와 비열은 고분자 지지보다 밀도가 높은 실리카가 첨가됐음에도 불구하고 실리카 첨가 전·후 차이를 나타내지 않았다. 밀도와 비열 변화는 나타나지 않았고 열 확산도의 증가로 인해 열전도도도 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 전자의 이동 또는 위치가 고정된 원자의 진동에 의해 열이 전달되는 고체와 달리 비금속에서의 열 확산은 포논(phonon, 음향자)에 의해 이루어진다.²² 고분자 지지로 사용된 폴리에스테르는 공역구조를 가지고 있으나 자유 전자가 없으므로 원자의 진동에 의해서 열 전달이 이루어진다. 물질마다 서로 다른 파장과 성질을 지닌 포논들이 존재할 수 있는데 각각의 포논이 고유의 파장 움직임(비틀림 또는 휘어짐)을 갖는다. 양자화된 전자, 광자처럼 포논 역시 유사한 양자 이동현상을 나타낸다. 즉, 물질이 가지는 고유 특정 파장의 포논이 원자 진동을 통해 열확산이 일어나게 된다. 실리카가 첨가되지 않은 폴리에스테르와 비교해 실리카가 첨가된 복합재료가 물질 고유 특정 파장의 포논이 많아지고 되고, 충분히 열이 이동될 수 있는 열전달 경로를 형성한 것으로 사료된다.

비결정 고분자에 있어 낮은 열전도도로 인해 측정의 어려움과 열전도 현상을 포논으로만 해석하기에는 다소 부족함이 있다. 이론적으로 비결정 고분자의 열전도도에 끼치는 영향으로 구성 성분, 결합 세

기, 구조, 분자량, 결사슬 종류, 구조적 결함 등 다양하다.²³ 이와 관련하여 지방족 폴리에스테르의 열확산 메커니즘이 추가적으로 검토되어야 한다.

열전 반도체는 최적 온도에서 최대 열전효율을 나타낸다.²⁴ 본 연구에서 검토한 지방족 폴리에스테르-실리카 복합재료는 250~300 °C의 범위에서 열적 안정성을 나타낸다. 실리카가 열적 안정성을 높여주는 긍정적인 효과와 실리카 첨가에 따라 열전도도가 증가하는 모습을 나타내었다. 본 연구에서는 열전소자의 버퍼코트층 재료로서의 적용 가능성을 고려하였고, 추후 실제 응용을 위해서 열전소자에 버퍼코트층으로 충전하여 열전효율 및 기계적 성질, 열적 특성을 자세히 검토할 예정이다.

결 론

지방족 폴리에스테르를 지지재로 이용한 TMOS의 졸-겔법을 이용하여 유-무기 하이브리드 복합재료를 합성하였다. 고분자 매트릭스로 사용된 폴리에스테르는 고온에서 열처리시 Knoevenagel 축합반응을 통해 공역구조를 형성하고 열처리 시간에 따라 가교 정도가 달라져 내열성의 향상을 가져왔다. 폴리에스테르-실리카 복합재료는 실리카의 무게함량에 따라 30~50 °C 정도 열분해 개시온도가 증가하여 내열성 향상을 가져왔다. 실리카가 폴리에스테르 매트릭스 내 가지화도를 높이고 열을 효과적으로 흡수하였기 때문이다. 또한 복합재료는 실리카가 폴리에스테르의 Knoevenagel 축합반응을 방해하는 요소로 작용하여 열처리 전·후 광학 특성의 변화가 작았다. 저온에서 졸-겔 반응을 통해 가교구조가 이루어지고 고온 열처리시 Knoevenagel 축합반응을 통해 형성되는 가교구조의 비율이 감소하기 때문이다. 열전도도 측정을 통하여 열전소자의 버퍼코트층으로의 적용가능성을 평가한 결과, 실리카 함량에 따라 비열, 밀도의 변화는 보이지 않았고 열확산도의 증가로 인해 열전도도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2008년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(2008EID11P0730302009).

참 고 문 헌

1. C. Saujanya and S. Radhakrishnan, *Polymer*, **42**, 6723 (2001).
2. Y. T. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **4**, 444 (1993).

3. Z. Hua, W. Shisahan, and S. Jian, *Chem. Rev.*, **108**, 3893 (2008).
4. S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 403 (1980).
5. H. Tsuji, Y. Echizen, and Y. Nishimura, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1128 (2006).
6. Y. Ikada and H. Tsugi, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 117 (2000).
7. S. H. Lee, Y. K. Han, Y. H. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **40**, 567 (1998).
8. T.-G. Kang and Y.-K. Han, *Polymer(Korea)*, **29**, 314 (2005).
9. J. Kim, H. J. Choi, D. C. Lee, J. S. Yoon, I.-J. Chin, and K. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 358 (2000).
10. D.-K. Kim, Y.-S. Shin, S.-S. Im, Y.-T. Yoo, and J.-R. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 431 (1996).
11. G. Kwak and M. Fujick, *Macromolecules*, **37**, 2021 (2004).
12. G. Kwak, A. Takagi, and M. Fujiki, *Macromolecules*, **38**, 69 (2005).
13. S. Jeong, G. Kwak, I. T. Jung, D.-H. Lee, H.-J. Roh, and K.-B. Yoon, *Polymer(Korea)*, **32**, 56 (2009).
14. T. J. Seebeck, "Magnetische Polarisierung der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz", *Abhandlungen der Preussischen Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, p.265 (1822).
15. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer Series in Materials Science, Springer-Verlag Berlin, Germany, p 1 (2001).
16. A. F. Loffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Inforsearch Ltd, London, 1957.
17. K.-B. Yoon, S. Jeong, and G. Kwak, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 1231 (2007).
18. E. M. Arnett, S. Maroldo, S. L. Schilling, and J. A. Harrelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6759 (1984).
19. G. Jones, *Organic Reactions(New York)*, **15**, 204 (1967).
20. L. F. Fieser and U. Beifuss, in *Comprehensive Organic Synthesis*, B. M. Trost and I. Fleming, Editors, Pergamon Press, New York, Vol. **2**, p 341 (1991).
21. T. Laue and A. Plagens, *Named Organic Reactions*, 2nd ed., John Wiley & Sons Publishers, England, p 176 (2005).
22. Y. Xu, D. D. L. Chung, and M. Cathleen, *Compos. Part A*, **32**, 1749 (2001).
23. P. Dashora and G. Gupta, *Polymer*, **37**, 231 (1996).
24. T. M. Tritt and M. A. Subramanian, *MRS Bulletin*, **31**, 188 (2006).