

퀴논/아민계 폴리우레탄 바인더의 합성과 응용

노시태, 이지규*

한양대학교 공학대학 화학공학과

*경기 지방 중소기업청 사무소

1. 서론

의료용 생체접착제인 barnacle cement에 관한 연구로부터 이와 유사한 분자 구조를 갖는 새로운 고분자의 일종인 디아민/퀴논 부가중합체를 공업용 고분자 소재로 활용하려는 연구가 지난 몇 년간 시도되어 왔다. 이들 디아민/퀴논 부가중합체는 발수성을 나타내어 도막형성 후에도 낮은 흡수율을 가지는 소수성이 되며 습기가 많은 금속표면이나 규소질 표면 또는 부식표면에 대하여 우수한 부착성을 가질 수 있다고 보고되고 있다. 특히 *p*-벤조퀴논 분자내의 자유전자가 금속의 최외각 전자궤도에 공여되는 이른바 화학흡착 현상에 기인하여 부착성이나 내부식성을 발현할 수 있는 것으로 여겨지고 있다[1-3].

Erhan과 Kaleem등은 디아민과 *p*-벤조퀴논으로부터 α - β 불포화 중합체를 처음 합성한 이래 다양한 분자구조의 디아민을 사용하여 많은 종류의 디아민/퀴논 부가물을 얻고 이들의 기초물성을 조사하였다. 그러나 이들 중합체는 대부분 유기용매에 대하여 극히 낮은 용해성을 나타내기 때문에 분자량이 매우 낮은 중합체만이 얻어졌으며 비교적 높은 용융 온도를 표시하였다[3-11]. 다만 유연성을 가지는 분자량 1,000g/mol ~ 2,000g/mol사이의 폴리옥시 프로필렌계 디아민(상품명 "Jeffamine")을 사용하여 벤조퀴논과 반응시키는 경우 용해성이 향상되고 중합도가 증가되어 이들 중합체를 점성용액으로 얻을 수 있었으며 도장재료로서의 가능성을 보여주고 있다[12-13].

한편 본 연구실에서는 디아민/퀴논 중합체의 분자량을 용이하게 증가시키고 용해도를 향상시키기 위한 연구로서 디아민/퀴논 중합체의 중합체 디아민을 활용하거나 퀴논계 디아민 및 퀴논계 디올을 활용하는 연구들이 수행되어 왔다. Noh와 Lee[14, 15]등은 우레탄 제조시 프리폴리법을 활용하여 양말단에 디아민을 갖는 우

레탄 프리폴리머를 다양한 분자량 크기로 합성하고 p-벤조퀴논과 반응시켜 고분자량의 퀴논기 함유 고분자수지를 얻었으며 저분자의 퀴논계 디아민을 우레탄 합성과정에서 쇄연장제로 활용하여 퀴논기 함유 폴리우레탄 수지 합성을 시도하였다.

Nikles[16]등은 히드록시 아민 두 분자를 벤조퀴논과 반응시켜 퀴논계 디올을 합성하고 쇄연장제를 활용하여 다양한 종류의 폴리우레탄수지를 합성하였다. 이들 퀴논기 함유 폴리우레탄수지들은 디아민/퀴논 부가중합체에 비하여 상당히 향상된 용해도를 나타내어 비교적 손쉽게 점성용액을 얻을 수 있었으며 건조된 도막은 매우 낮은 흡수성을 표시하였다.

퀴논기 함유 우레탄수지를 미첼분말의 바인더로 활용한 결과 매우 우수한 방식효과를 얻을 수 있었다. 그러나 이들 퀴논기 함유 우레탄수지는 퀴논/아민 결합강도가 낮아 퀴논기의 함량이 많아질수록 낮은 열안정성을 나타내며 분자량이 크게 증가하는 경우 용해도가 저하되어 저비점의 양용매를 찾기 어렵다. 이러한 이유로 고비점 용매를 사용한 건조도막은 금속표면이나 규소질 표면과의 부착력도 낮은 값을 나타낸다.

본 연구에서는 저비점의 용매에 의한 용액 캐스팅이 가능한 퀴논기 함유 고분자 바인더를 개발하기 위하여 1,000g/mol미만의 낮은 분자량을 가지면서 양말단에 히드록시기가 결합되어 있는 퀴논기 함유 폴리우레탄수지를 합성하였다. 이때 퀴논기 함유량은 Nikles가 제안한 퀴논계 디올(QDO)을 합성하여 NCO말단 프리폴리머의 쇄연장제로 반응시킬 때 반응 몰 비율을 조절하여 제어하였다. 이들 히드록시말단의 퀴논기 함유 폴리우레탄수지에 대한 열적 성질과 기계적 물성실험을 수행하였으며 우레탄수지에 2종의 다관능성 경화제를 각각 용액 혼합한 후 퀴논기 함량에 따른 부착성과 내부식성을 정량적으로 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 전처리

퀴논기 함유 디올류 합성에 사용되는 시약 중 *p*-benzoquinone (*p*-BQ, Aldrich Co. 1급시약)은 에탄올에서 재결정하여 건조한 후 사용하였으며, 2-(N-methylamino) ethanol(NMAE, Junsei Chemical Co. 1급시약)와 4,4'-diphenylmethane diamine (MDA, Aldrich Co., 1급시약)은 추가 정제 없이 사용하였다.

폴리우레탄수지 합성에 사용된 시약 중 폴리올인 poly[oxytetramethylene]glycol (PTMG, Mw=2,000g/mol, 1,000g/mol, Korea Polyol Co., Commercial Grade)을 70℃에서 약 6시간 동안 진공 건조하여 잔류 수분을 최대한 제거한 후 사용하였다. 디이소시아네이트인 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate(H₁₂-MDI, Aldrich co. 1급 시약)와 3관능성 이소시아네이트 경화제 tris(6-isocyanatohexyl) isocyanurate (TH-60, Mw = 504.3, Nippon Polyurethane Ind. Co.) 및 6관능성인 멜라민계 경화제 hexamethoxy methylmelamine(Cymel 303, CYTEC Ind. Inc.)은 추가 정제 없이 사용하였다. 쇄연장제로 1,4-butane diol(1,4-BD, Junsei Chemical Co., 1급시약)을 4A-molecular seive로 탈수한 후 사용하였다

용매인 tetrahydrofuran(THF), xylene은 junsei chemical Co.의 1급시약으로 4A-molecular seive로 탈수한 후 사용하였다.

2.2. 퀴논기를 갖는 디올(QDO)의 합성

환류 냉각기와 교반기가 부착된 500ml 3구 플라스크에 계산된 양의 NMEA를 과량의 THF에 녹여 넣은 후, *p*-BQ를 THF에 녹여 분액 깔대기에서 천천히 적하하며 반응하였다. 이때 NMEA와 *p*-BQ의 몰 비는 2:1로 고정하였으며, 부반응을 억제하기 위하여 고형분의 농도를 5wt%로 하고 반응온도를 30℃이하로 유지하며 5시간 동안 질소 분위기 하에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 보라색의 침전물을 여과, 분리하였다. 이때 생성물을 에탄올에 용해시켜서 녹는 부분만을 여과 분리하고 얻어진 침전물을 분리 진공 건조 시켜서 아래 그림과 같은 구조를 갖는 보라색의 침상 결정체를 얻었다[15].

2.3. 퀴논기를 함유하는 고분자 수지의 합성

퀴논기를 함유하는 고분자 수지의 합성은 먼저 폴리올과 디이소시아네이트로부터 이소시아네이트말단 우레탄 프리폴리머를 합성한 다음 분자구조 내에 퀴논기를 갖는 디올을쇄연장제로 반응시켜 제조하였다.

500ml 4구 반응기에 환류냉각기 및 교반기를 정착한 후 질소 분위기 하에서 반응할 수 있게 장치하였고, 계산된 양의 PTMG와 H₁₂-MDI를 넣고 85℃에서 3시간 동안 질소 분위기에서 반응시켜 우레탄프리폴리머를 합성하였다. 반응속도를 제어하기 위하여 반응물의 온도를 40℃로 저하시킨 후, 퀴논기를 갖는 디올을쇄연장제로 첨가하였다.

균일한 반응을 위하여 반응물을 충분히 교반시킨 후 반응온도를 90℃까지 3시간에 걸쳐 상승시켜서 고형분 100%의 퀴논기 함유 세그멘티드 폴리우레탄을 합성하였다. 고분자수지내 퀴논기의 함량은쇄연장제로 사용되는 1,4-BD를 혼합하여 조절하였으며 각각 시료별 반응물의 몰 비율은 표1에 나타내었다. table 1에서 시료명의 x는쇄연장제로 사용된 두 종류의 디올, 즉 QDO와 1,4-BD의 사용 몰수 중 QDO의 몰수를 백분율로 표시한 것이다.

Table 1. Mole ratio of quinone/amine polyurethanes

Sample Name	Mole Ratio				Hard Segment (wt%)	Molecular Weight
	PTMG	QDO	1,4-BD	H ₁₂ -MDI		
QO-0	1.0	0.000	2.000	3.0	41	7K
QO-6	1.0	0.125	1.875	3.0	42	7K
QO-12	1.0	0.250	1.750	3.0	43	9K
QO-18	1.0	0.375	1.625	3.0	44	9K
QO-25	1.0	0.500	1.500	3.0	44	10K

*Q_x : x = Mole of QDO (Mole of QDO + Mole of BD)

2.4. 수지의 경화

2.3절에서 합성된 퀴논기 함유 폴리우레탄 수지를 용매인 THF에 녹여 고형분 30%용액을 제조한 다음 경화제를 고형분의 20wt%씩 혼합하였다. 균일하게 혼합된 용액을 미리 전처리된 규격 철판에 casting한 후 상온에서 1시간 동안 건조하여 용매를 제거하여 용매를 제거하고 순차적으로 가열하여 경화시켰다. 경화제로 3관능성 이소시아네이트인 TH-60을 사용한 경우 110℃에서 30분, 145℃에서 60분간 가열 경화시켰으며, 6관능성 멜라민계 경화제인 Cymel-303을 사용한 경우에는 145℃에서 90분간 가열하여 경화시켰다.

2.5. 측정 및 분석

합성된 퀴논기 함유 고분자 수지의 분자구조와 분자량 및 열적, 기계적 성질을 측정하기 위하여 분광분석, 열분석 및 물성분석을 수행하였으며 경화제 종류별 부착성과 내부식성을 측정하기 위하여 소금물 침적실험을 수행하였다.

수지의 구조분석은 적외선 분광 분석기(FT-IR, BIO-RED FTS-7)를 사용하여 특성 흡수대를 측정하였으며, 수지의 분자량과 분자량 분포는 GPC(Gel Permeation Chromatography, Shimadzu LC-6A)를 이용하였다.

열적성질은 DSC(Differential Scanning Calorimetry, Shimadzu DSC-50)을 이용하여 유리전이온도, Tg와 녹는 온도, Tm을 측정하였으며, TGA(Thermogravimetry Analyser, Shimadzu TGA-50)를 이용하여 열안정성을 분석하였다. 이때 승온 속도와 질소유속은 각각 10°C/min, 50ml/min으로 유지하였다.

기계적 물성은 만능시험기 UTM(Universal Testing Machine, United Calibration Co. STM-10E)를 이용하였으며, cross head speed는 30mm/min으로, 시편의 크기는 3×25.4mm으로 하였으며 3회 반복 측정하였다.

내부식성은 2.4절에서 기술한 것과 같이 제도된 시편을 십자모형으로 칼 흠집을 만든 후 55°C의 소금물에서 12시간 동안 침적시킨 후 발청 상태를 육안으로 비교 관찰하였다.

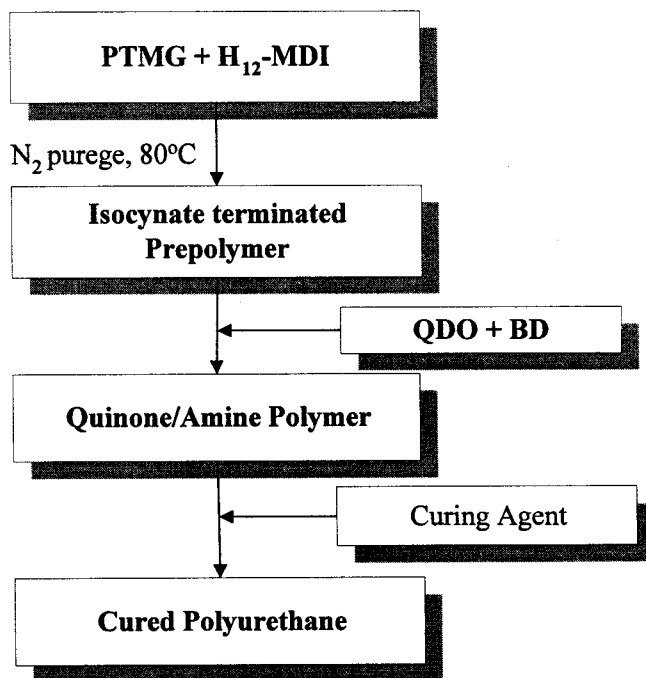


Fig. 2 Synthesis procedure of Polyurethanes

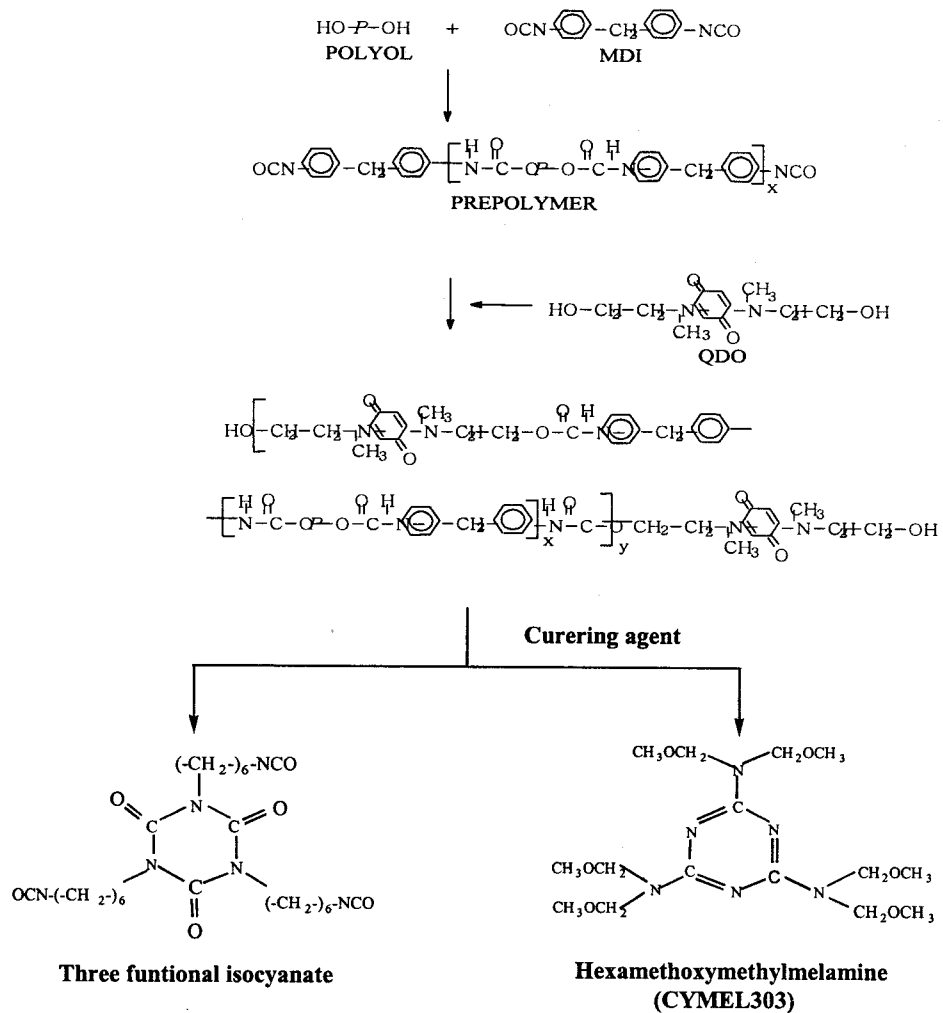


Fig 2. Reaction in Polyurethane Synthesis.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조분석 및 열적성질

그림 3은 QDO를 쇠연장제로 활용하여 합성한 폴리우레탄수지의 적외선 분광스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3에서 3420cm^{-1} OH 특성 흡수대와 1735cm^{-1} 의 C=O 특성 흡수대로부터 우레탄 결합을 확인할 수 있으며, 1650cm^{-1} 로부터 벤조퀴논의 특성흡수대를 확인할 수 있어 퀴논기가 폴리우레탄 연쇄내에 화학적으로 결합되어 있음을 알 수 있다.

표 1에서 보면 QDO의 몰비율이 서로 다른 우레탄수지들의 GPC 분석결과를 나타내었다. 전체적으로 7,000(7K)-10,000(10K)사이의 평균분자량을 나타내고 있어 도료용 수지로서 저분자량으로 설계한대로 합성되었음을 알 수 있다. 또한 QDO의 반응비율이 높아질수록 분자량이 약간씩 증가하고 있으나 그 증가들이 크지 않아 분자량 차이에 따른 도막의 물성차이는 없을 것으로 생각된다.

그림 4는 퀴논함량이 서로 다른 우레탄 수지의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. DSC thermogram에서 수지의 유리전이온도(T_g)가 대략 -70°C 부근에서 나타나고 있어 우레탄 연쇄내의 퀴논함량에 크게 영향을 받지 않는으나 녹는점 T_m 은 20°C 에서 100°C 범위에 걸쳐 나타나고 있어 퀴논함량에 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 이것은 QDO의 함량이 증가함에 따라 벤조퀴논의 C=O기가 우레탄수지의 분자간 또는 분자내 수소결합을 증대시키기 때문이라고 생각된다.

3.2 경화거동 및 가교도막의 물성

GPC 분석결과 비교적 낮은 분자량(10K미만)으로 합성된 우레탄수지는 히드록시 말단기를 갖도록 설계 및 합성되었으므로 다관능성 이소시아네이트 화합물이 알콕시멜라민 유도체에 의해서 용이하게 경화시킬 수 있다.

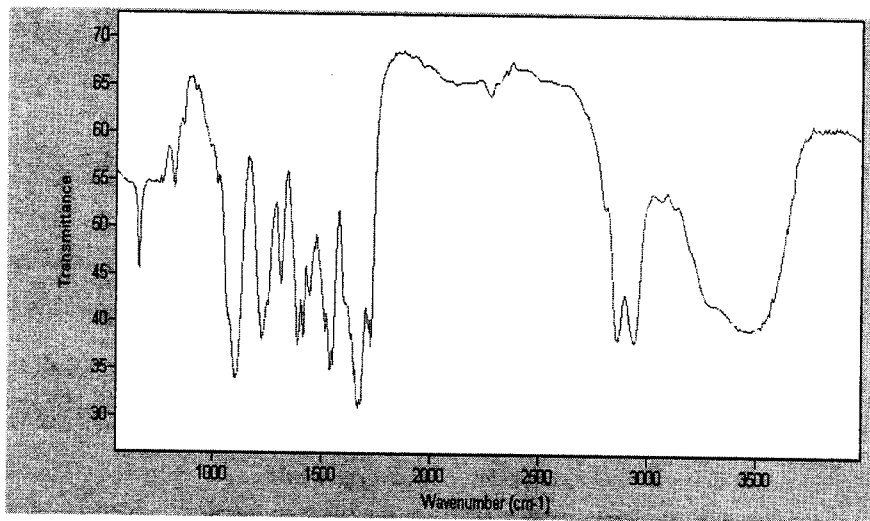


Fig.3. IR spectrum of quinone/amine polyurethane(Q12)

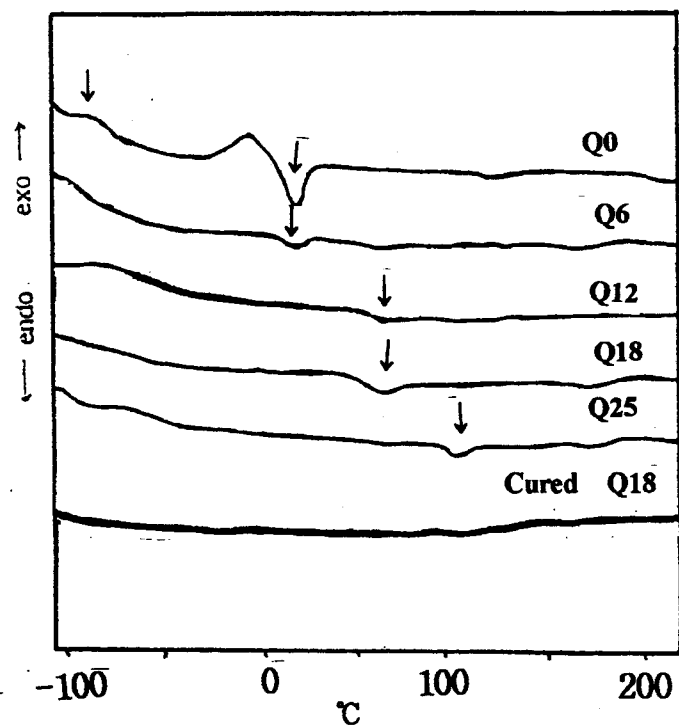


Fig. 4. DSC thermograms of uncured and cured quinone/amine polyurethanes.

6관능성 알콕시멜라민 경화제의 경우 산촉매하에서의 반응속도가 증가되며 친핵제의 전자밀도에 따라 비례된다. 그러나 멜라민계 경화제는 6관능성이지만 실제 반응에 있어서는 입체장애효과 때문에 4-5관능성으로 작용한다.

그림 4에서 경화제로 가교시킨 퀴논기 함유 우레탄수지의 DCS thermogram은 Tm이 나타나지 않으며 Tg도 선명하지 않은 전형적인 가교도막의 thermogram을 표시하고 있음을 알 수 있다.

표 2는 경화도막의 TGA분석결과로서 5%중량감소 온도를 열안전성을 나타내는 자료로하여 나타낸 것이다. 열분해 온도는 280℃-290℃범위이다. QDO의 반응몰비율이 증가함에 따라, 즉 우레탄수지내 퀴논기의 함량이 증가함에 따라 열분해 온도는 약간씩 낮아지는 것을 알 수 있다. 그러나 경화제의 종류에 따른 열분해 온도는 큰 차이를 나타내지 않아 가교된 폴리우레탄수지의 열분해 위치는 퀴논기를 중심으로 하여 진행되고 있음을 예측할 수 있다. 그러나 전보의 비가교형 퀴논기함유 고분자수지의 열분해거동에 대한 연구결과와 비교하는 경우 퀴논기의 함량에 따른 열분해 온도의 감소량이 현저하게 낮아지고 있어 가교반응이 퀴논기 부근의 열분해를 상당히 억제하는 효과를 부여하고 있는 것을 알 수 있다[15].

그림 5, 6은 두 종류의 경화제로 가교시킨 퀴논기함유 고분자수지의 용력-변형곡선은 퀴논기 함유량에 따라 표시한 것이다. 이소시아네이트 경화제를 사용한 경우가 멜라민계 경화제를 사용한 경우에 비해 탄성율이 낮고 신장율이 크게 나타나고 있어 가교도막이 훨씬 유연함을 알 수 있다.

그런 퀴논기함량이 증가함에 따라 가교도막이 경직되는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 2. 5% Weight loss temperature of isocyanate(TH-60) cured polyurethanes.

Sample	Q0	Q6	Q12	Q18	Q25
Temp.(℃)	304.6	293.0	297.1	307.4	281.7

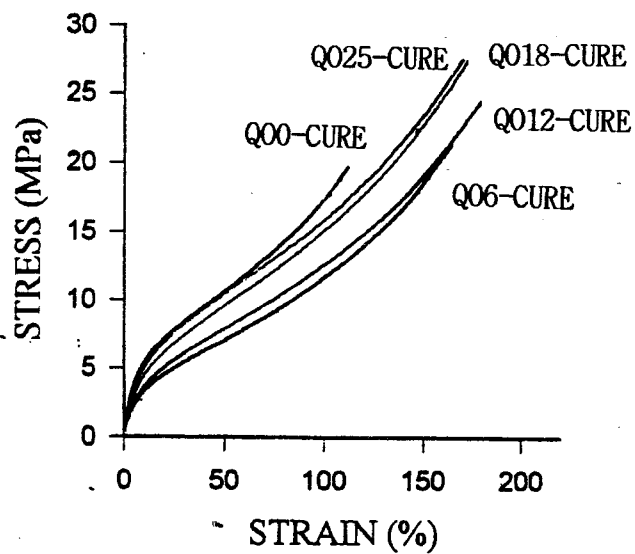


Fig. 5. Stress Strain curves of tree isocyanate(TH-60) cured polyurethanes.

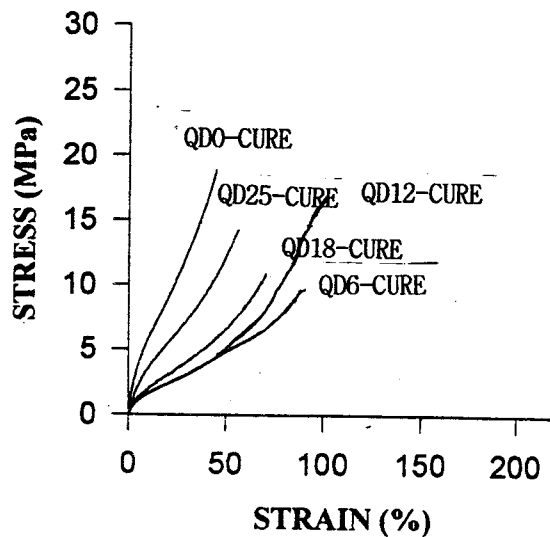


Fig. 6. Stress Strain curves of tree hexamethoxymethylmelamine (CYMEL 303) cured polyurethanes.

3.3. 중합체의 내부식성

Fig. 7은 퀴논기 함유 폴리우레탄수지를 이소시아네이트계 경화제인 TH-60과 혼합한 후 탈지된 철판에 도포하고 경화시킨 후 도막을 십자형으로 절개하여 55℃의 소금물에 12시간동안 침적시켰을 때 가교도막과 철판사이의 계면박리현상과 부식의 진행과정을 촬영한 것이며, Fig. 8은 멜라민계 경화제(Cymel 303)를 사용하여 경화시킨 후 같은 방법으로 소금물 침적실험을 수행한 결과를 비교 표시한 것이다.

실험전 가교도막을 절개하는 이유는 침적 실험시 수분이 도장된 수지층을 수직으로 확산되어 들어가는 것 보다 도막이 절단되어 벗겨진 부분으로부터 부식을 일으키기 위함이다. 부식이 시작되면 철의 부피가 커지면서 도막과 철판계면사이가 박리 되어 부식의 진행 속도가 가속화되기 때문에 보다 효과적으로 부식의 진행 과정을 관찰할 수 있기 때문이다.

Fig. 7과 Fig. 8 모두의 경우 폴리우레탄수지의 QDO 함량이 많아질수록, 즉 퀴논기의 함량이 증가될수록 도막과 철판계면으로 소금물이 파고들어 검게 발청된 부분이 현저히 감소하는 경향을 뚜렷이 관찰할 수 있다.

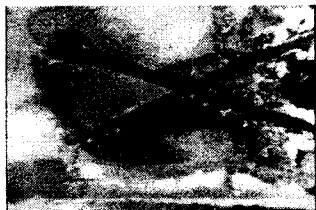
이소시아네이트계 경화제로 가교시킨 Fig. 7의 경우 고분자수지내 퀴논기의 함량의 영향을 검토하면 QDO를 반응시키지 않은 QO-0의 철판과 도막사이의 계면박리가 일어나 도막이 완전히 벗겨짐을 알 수 있다.

이러한 도막과 철판사이의 계면박리는 QO-6의 경우에도 일어나 도장면의 70-80%이상이 일어나고 있음을 나타낸다. QO-12의 경우에는 칼집으로 절개된 부분이 흰색으로 보이는데 이것은 절개된 면에서 약 1 - 2mm정도의 계면박리가 일어나면서 도막자체가 수축을 일으키기 때문이다. 그러나 퀴논기의 함량이 비교적 높은 QO-18수지로 도장한 경우 절개된 부분만을 중심으로 검게 보이는데 이 검은 부분으로만 수분이 침투되어 발청되고 있으나 철판에 대한 도막의 부착력이 강하고 발수성이 크기 때문에 도막과 철판사이의 계면박리가 일어나지 않으며 부식의 진행도 억제되고 있는 것을 알 수 있다. 퀴논기의 함량이 가장 높은 QO-25수지의 경우에는 발청이 거의 진행되지 않았는데 이것은 수지의 발수성과 부착성이 크기 때문에 절개 면으로의 수분 침투가 거의 일어나지 않았기 때문이라고 생각된다.

이러한 경향은 멜라민계 경화제를 사용하여 가교시킨 Fig. 8에서보다 분명하게 관

찰할 수 있다. 즉 우레탄수지내 퀴논기의 함량이 낮은 QD-6수지의 경우에도 부식이 절개된 부분으로 진행되면서 약간 계면박리가 일어나나 이소시아네이트계 경화제를 사용한 경우보다 계면박리현상이 현저하게 감소되고 있음을 알 수 있다. 이것은 경화제의 종류에 따라 가교도막의 기계적 물성과 표면에너지가 상당한 차이를 갖기 때문이라고 생각된다. 즉, 멜라민계 경화제를 사용한 경우 가교 도막의 유연성과 부착성이 훨씬 크다는 것을 의미한다.

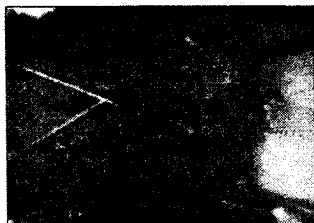
QD-12수지의 경우에는 절개된 부분이 검게 보이고 있으며 절개면 내부로의 박리현상이나 절개된 도막의 수축현상이 나타나지 않고 있음을 알 수 있어 도막과 철판사이의 부착력이 이소시아네이트계 경화제로 가교시킨 도막의 경우보다 강하다는 것을 알 수 있다. 퀴논기의 함량이 더욱 높은 QD-18의 경우는 부식이 진행된 검은 부분이 현저히 줄어들어 있으며 QD-25수지의 경우에는 부식이나 발청이 거의 관찰되지 않고 있음을 알 수 있다.



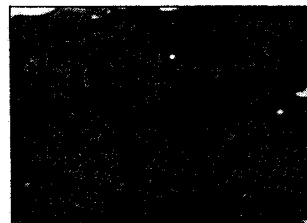
Q00



Q06



Q012



Q018



Q025

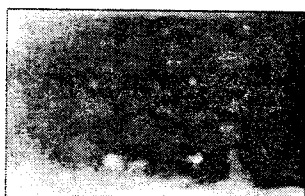
Fig. 7. Anti-corrosive test for isocyanate(TH-60) cured quinone/amine polyurethane.



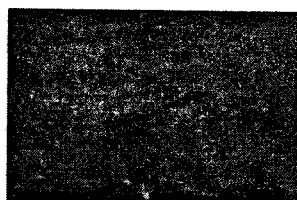
QD0



QD6



QD12



QD18



QD25

Fig. 8. Anti-corrosive test for hexamethoxymethylmelamine cured quinone/amine polyurethane.

4. 결 론

폴리우레탄수지의 합성과정에 퀴논계 디올(QDO)을 쇠연장제로 활용하여 퀴논기 함유 고분자 바인더를 합성하고 내부식성 도장제로서의 응용성을 검토하였다.

1. 본 연구에서 합성한 QDO 함유 폴리우레탄 경화물의 열분해온도는 280℃-290℃ 인 범위를 표시하였으며 퀴논기의 함량이 증가함에 따라 열분해 온도는 약간씩 낮아지는 경향을 나타내었고 경화제의 분자구조에는 크게 의존되지 않아, 열분해가 퀴논기의 화학결합 위치를 중심으로 일어나고 있음을 알 수 있었다. 따라서 도막내의 내열성을 향상시키기 위해서는 강한 퀴논-아민 결합력을 갖는 퀴논계 디올이 필요하다.
2. 멜라민계 경화제로 경화시킨 도막의 경우가 이소시아네이트 경화제로 가교시킨 경우보다 탄성률이 낮고 신장율이 큰 유연성이 우수한 도막을 형성하였으며 철판 표면과의 부착성도 우수한 결과를 나타내었다. 따라서 다른 여러 종류의 경화제의 분자구조에 따른 고분자수지의 유연성, 부착성, 치수안전성, 표면에너지 등의 변화에 대한 자세한 검토가 필요하다.
3. 고분자수지내 퀴논기의 함량이 철판의 내부식성에 큰 영향을 미치고 있었으며 퀴논 함유량에 따른 도막의 발수성과 부착성 등이 철판의 내부식성에 직접적으로 관여하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 퀴논계 디올을 활용한 우레탄수지는 내부식성이 우수한 고분자바인더로 활용성이 큰 것으로 생각되며 도장제로서 활용 가능한 다양한 퀴논계 디올(QDO)의 설계가 필요하다고 사료된다.

5. 참고문헌

1. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *Prog. in Org. Coat.*, **15**, 63(1987).
2. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *Angew. Makromol. Chem.*, **155**, 31(1987).
3. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *J. Polymer. science. chem.*, **27**, 865(1989).
4. K. Kaleem, F. Chertok, and S. Erhan, *New. Polymeric. Mater.*, **1**, 265(1990).
5. T. A. Reddy and S. Erhan, *J. Polymer. science. chem.*, **32**, 557(1994)
6. H. Plank, G. Egbers, and I. Syre, *Polyurethanes in Biomedical Engineering; Elsevier:Amsterdam, The Metherlands*, (1984).
7. M. D. Lelah and S. L. Cooper, *Polyurethanes in Medicine; CRC Press: Boca Raton,FL*(1986).
8. Kira, K. ; Cooper, S.L. , *Polymer*, **31**, 3 (1990).
9. C. J. Hilado, C. H. Casey, D. F. Chistenson, and J. Lipowitz, *J. Combust. Toxicol*, **5**, 130(1978).
10. R. Benrashid and G. L. Nelson, *J of Polymer Sci. : Part A: Polymer Chem.*, **32**, 1847(1994).
11. R. Benrashid, and G. L. Nelson, J. H. Linn, K. H. Hanley, and W. R. Wade, *J. of Appl. Poly. Sci.*, **49**, 523(1993).
12. T. Yamamoto, M. Shibayama, and S. Nomura, *Polymer Journal*, **21**, 11, 895 (1989).
13. X. Chen and J. A. Gardella, Jr. P. L. Kumler, *Macromolecules*, **26**, 3778(1993).
14. I. Yilgor, A. K. Shaaban, W. P. Steckle, Jr., D. Tyagi, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **25**, 1800(1984).
15. G. L. Gaines, *Macromolecules*, **14**, 208 (1981)
16. M. Shibayama, M. Suetsugu, S. Sakurai, T. Yamamoto, and S. Nomura,

- Macromolecules*, **24**, 6254(1991).
17. J. H. Kim, S. T. Noh, D. K. Kim, and C. G. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4(3)**, 814(1993).
18. H. K. Cho, B. I. Lym, I. H. Jung, S. T. Noh, and C. G. Lee, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6(4)**, 579(1995).

