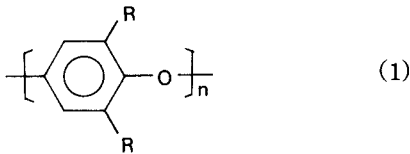


MPPO의 국내외 현황과 전망

최길영·이미혜·심상연

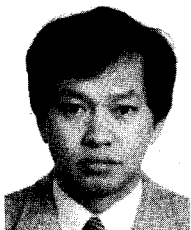
서론

PPO는 poly(phenylene oxide), poly(phenylene ether). 및 poly(arylene oxide) 등으로 불리는 엔지니어링 플라스틱의 일종으로서 식(1)과 같은 구조를 가지며 상업화 된 제품의 분자량은 25,000~60,000 정도이다.



PPO에 대한 연구는 1915년에 Hunter에 의해 최초로 시작되었는데 당시에는 치환체가 없는 PPO를 연구 대상으로 했기 때문에 분자량이나 수율이 낮아서 공업적인 관심을 끌지 못했다. 그 후 1957년에 미국 General Electric사의 Hay가 oxidative coupling 방법으로 분자량이 큰 PPO를 합성함으로써 새로운 engineering plastic으로서 발전을 하게 되었

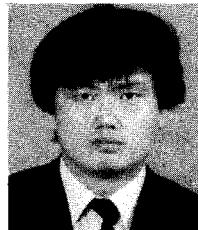
다.²⁻⁶ 그런데 PPO는 기계적 성질, 내열성, 전기적 특성 및 치수 안정성 등 제반 물성이 우수하지만 Tg가 208°C로서 높기 때문에 유동성이나 가공성이 나쁜데다가 가격이 비싼 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 보완하기 위해 폴리스티렌이나 폴리아미드 등과 alloy함으로써 물성과 가공성 및 경제성을 동시에 만족시키려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 그 결과 1967년에 GE사에서는 PPO와 폴리스티렌을 alloy화하여 최초의 변성 PPO(modified PPO; MPPO)를 「Noryl」이란 상품명으로 시판을 개시하였다. 그 후 일본의 Asahi-Kasei 사는 1979년에 PPO에 스티렌을 grafting한 MPPO를 「Zairon」이란 상품명



최길영
1975 서울대 응용화학과(B.S)
1977 KAIST 화학과(M.S)
1983 KAIST 화학과(Ph.D)
1975~ 제일합섬(주)
1980 기술연구소
1983~ 한국화학연구소 고분자
현재 제2연구실장 책임연구원



이미혜
1983 서울대학교 사범대학
화학교육과(B.S)
1985 KAIST 화학과(M.S)
1985~ 한국화학연구소
현재 고분자제2연구실 연구원
1988~ 한국과학기술원
현재 화학과 박사과정 재학중



심상연
1984 경북대학교 화학과(B.S)
1987 KAIST 화학과(M.S)
1987~ 한국화학연구소
현재 고분자제2연구실 연구원

The Status and Prospect of MPPO

한국화학연구소 고분자 제2연구실 (Kil-Young Choi, Mi Hie Yi, and Sang Yeon Shim Polymer Chemistry Laboratory 2, KRICT P.O. Box 9, Daedeogdanji, Daejeon, 305-606, Korea)

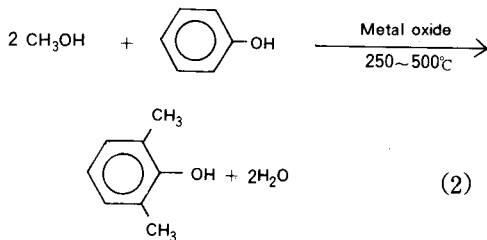
으로 발표하였다. 이어서 GE사는 1986년에 PPO/polyamide alloy인 「Norry GTX」를 개발하였다.⁷

본 총설에서는 이들 MPPO의 특성과 용도 및 국내외 현황에 대해서 중점적으로 서술하고자 한다.

PPO의 제조 방법 및 특성

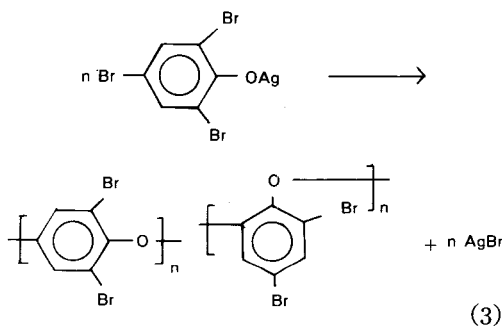
단량체의 합성

일반적으로 alkylated phenols는 coal tar로 부터 증류하거나 용매 추출법으로 얻을수 있다. 그러나 PPO에서 가장 많이 이용되는 2,6-디메틸페놀은 식(2)에 표시한 것과 같이 고온에서 메탄올과 페놀의 vapor-phase alkylation으로 제조하는 것이 가장 보편적인 합성 방법이다.^{8,9}

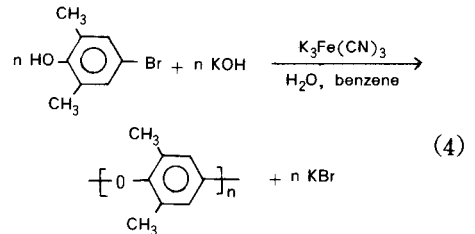


중합

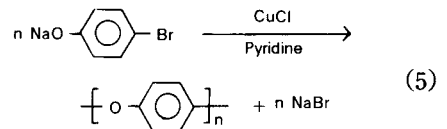
단량체로 부터 PPO를 제조하는데는 Hunter법, Displacement법, Ullmann Ether Synthesis법 및 Oxidation Coupling법 등 여러가지 중합법이 있다. Hunter법은 식(3)에 표시한 바와 같이 iodine induced decomposition of silver 2,4,6-tribromophenoxide 반응인데 앞에서 언급한 바와 같이 분자량이 큰 중합체를 얻을 수가 없다.



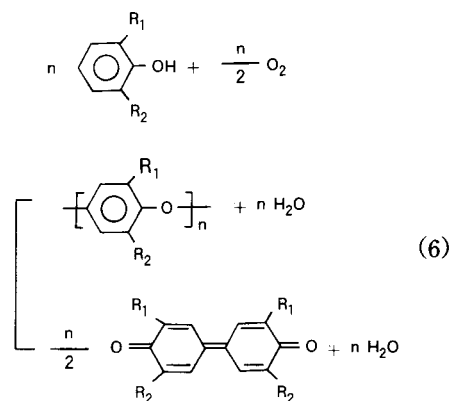
또한 Displacement법에서는 4- 위치에 할로겐이 있는 2,4,6-trisubstituted phenol을 이용해야 하며 [식(4)] 동시에 소량의 산화제를 촉매로 사용해야 한다.¹⁰



그리고 Ullmann Ether Synthesis법(식(5))에서는 반드시 2,6-disubstituted phenol을 단량체로 사용할 필요성은 없지만 수분이나 산소가 전혀 존재하지 않아야 하는 등 반응 조건이 까다롭고 고온이 요구된다.¹¹

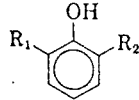


따라서 현재 공업화된 대부분의 공정은 식(6)에 표시한 바와 같이 2,6-disubstituted phenol을 oxidative coupling polymerization으로 PPO를 제조한다.



이 방법의 가장 큰 단점은 PPO 뿐만 아니라 diphenoquinone이 함께 생성되는 것이다. Diphenoquinone의 생성 비율은 단량체의 종류와 중합 반응 조

Table 1. Oxidative Coupling of 2,6-Disubstituted Phenols



R ₁	R ₂	Poly(phenylene ether)		Dipheno-quinone Yield,%	Ref.
		Yield,%	[η],dL/g		
methyl	methyl	85	0.72	3	
methyl	ethyl	82	0.40		
methyl	isopropyl	62	0.24		
ethyl	ethyl	81	0.53		
methyl	chloro	83	0.47		
methyl	bromo	18	0.03		
methyl	methoxy	60	0.27		
methyl	phenyl	93	1.11	5	
phenyl	phenyl	96	0.72	3	
methyl	<i>t</i> -butyl			45	
isopropyl	isopropyl			53	
<i>t</i> -butyl	<i>t</i> -butyl			97	
methoxy	methoxy			74	

건에 따라 달라지는데 Table 1에서 볼수 있는 바와 같이 치환체가 덜 bulky할수록 PPO가 많이 생긴다. 또한 ortho 위치에 두개의 치환체가 없으면 치환되어 있지 않는 ortho 위치의 proton이 반응에 참여하게 되어 색이 있는 branched PPO가 생기게 된다. 이상과 같은 이유 때문에 2,6-dimethyl phenol이 PPO 제조의 원료로써 가장 많이 쓰이고 있다.

PPO의 특성

앞에서 언급한 바와 같이 공업화된 거의 모든 PPO는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)이므로 여기서도 이에 대해서만 설명하기로 한다. PPO는 Tg가 205°C로 높지만 -200°C의 낮은 온도에서도 우수한 충격 강도를 나타낸다.^{12,13} PPO의 T_m은 267°C로 보고되고 있으나 결정화도가 5~10%에 불과하기 때문에 통상 무정형 수지로 구분한다.¹⁴ 또한 PPO는 18.6kg/cm²의 하중 하에서의 열변형 온도가 174°C로서 내열성이 탁월할 뿐만아니라 성형 수축율이 작으며 치수 안정성이 우수하다. 그리고 creep 발생이 적으며 고온에서도 인장 강도 및 탄성율이 유지된다. 특히 유전율이나 유전 상수가 낮으며 환경의 변화에 민감하지 않으며 고온에서도 전기 절연성이 안정하게 유지되는 등 우수한 전기적 특성을

Table 2. Properties of Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)

Property	Value
T _g (°C)	205
T _m (°C)	267
HDT, 18.6 kg/cm ² (°C)	174
Thermal expansion coefficient per K	5.2×10 ⁻⁵
Density, at 23°C (g/cm ³)	1.06
Tensile strength, at 23°C (lbf/in ²)	11,600
Elongation at break (%)	20~40
Tensile modulus, at 23°C (lbf/in ²)	390,000
Compressive stress at 23°C and 10% deformation (lbf/in ²)	16,530
Deformation under load at 50°C and 14 MPa (%)	0.1
Creep after 300h at 23°C and 14 MPa (%)	0.5
Notched izod impact strength at 23°C (ft. lbf/in ²)	1.2
Rockwell hardness	M78
Dielectric constant at 50% RH, 10 Hz, and 23°C	2.58
Dissipation factor at 50% RH, 10 Hz, and 23°C	2.55
Volume resistivity, dry, 23°C (ohm. cm)	10 ¹⁸
Dielectric strength, (kV/mm)	20
Arc resistance (S)	75

가지고 있다. PPO는 벤젠, 톨루엔 및 할로젠화 탄화수소에는 녹지만 그밖의 다른 유기 용매에는 거의 영향을 받지 않는다.^{15~20}

Table 2에는 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)의 대표적인 물성을 요약하였다.

MPPO의 종류, 특성 및 용도

PPO는 앞에서 언급한 바와같이 여러가지 우수한 물성을 지니고 있지만 유동성이 부족하여 높은 가공 온도가 요구되고 아주 고가인 단점이 있다. 따라서 PPO의 가공성을 개선하고 저렴한 가격으로 공급하기 위한 변성 PPO(MPPO)의 개발 연구가 활발하게 진행되어 왔으며 그 결과 다수의 제품이 등장하게

되었다.

PPO의 변성 방법은 PPO와 스티렌계 수지 또는 나일론 등과 blend하는 방법과 PPO에 스티렌 단량체를 grafting시키는 방법 등 크게 두가지 방법으로 구분할 수 있으며 어느 경우에서나 추구하는 목적은 동일하다.

MPPO의 종류

PPO/PS계 Alloy : PPO/PS계 alloy는 1967년에 미국 GE사에서 「Noryl」이란 상품명으로 최초로 상업화한 것으로서 MPPO의 가장 대표적인 grade라고 할 수 있다. 「Noryl」은 PS와 마찬가지로 dimensional stability가 좋고 수분 흡수율이 아주 낮으며 가수분해에 대한 내성이 탁월하고 광범위한 온도 범위에서 우수한 전기적 특성을 갖고 있다. 뿐만 아니라 「Noryl」은 PS보다 훨씬 높아서 일부 grade는 160°C에 이를 만큼 내열성이 우수하다. PPO/PS alloy는 블렌드 비율에 따라 특성이 영향을 받는다. 즉, Fig. 1에 표시한 바와같이 PPO의 함량이 높아질수록 T_g가 거의 직선적으로 증가하며 전 조성에서 단일 T_g가 나타난다.²¹ 이것은 PPO와 PS가 전 조성에서 분자 level의 완전한 상용 블렌드를 형성함을 뜻한다. 또

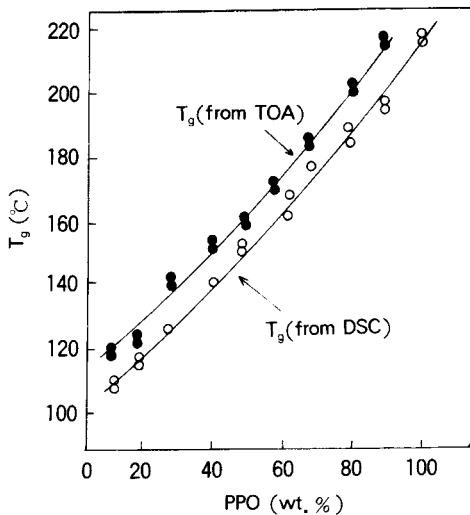


Fig. 1. Variation of glass transition temperature (T_g) with PPO content in PPO/PS blend. * TOA: Thermo-Optical Analysis

한 Fig. 2에서 표시한 바와 같이 PPO/PS 블렌드에서 PPO의 함량에 따라 충격 강도가 변하는데 PPO가 약 40% 블렌드된 경우가 최대값을 나타낸다.²² 특히 내충격성에 있어서 PPO/PS alloy는 ABS나 HIPS의 경우와 마찬가지로 diene rubber를 첨가하면 PPO/PS는 matrix에서 연속상을 형성하고 디엔 고무는 salami 구조를 갖는 분산상을 형성하기 때문에 내충격성이 커진다. 이 경우에 있어서 디엔 고무 입자의 크기는 내충격성에 크게 영향을 미치는 데 통상 2~5 μm 은 그 보다 작을때 내충격성이 가장 크다. 그리고 고무 입자의 크기가 커질수록 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 표면 광택이 불량해진다.²³ 이것은 고무 입자가 성형시에 금형의 표면에서 충분한 소성 변형을 하지 못해서 빛을 난반사 시키기 때문이다.

일본의 Asahi-Kasei사에서 PPO에 스티렌을 graf-

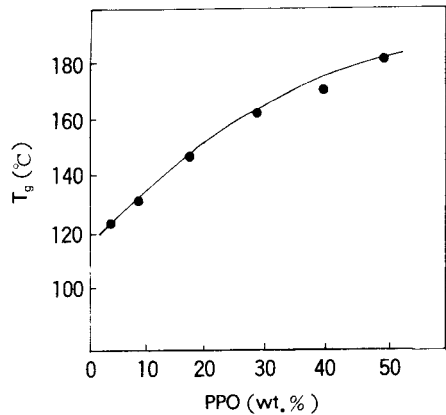


Fig. 2. Dependence of impact strength upon PPO content in PPO/PS blend.

Table 3. Effect of Rubber Particle Size Upon Surface Gross in PPO/PS/Diene Rubber System

Rubber Particle Size (μm)	Surface Gross (45°C)
0.2~0.4	64.1
0.2~0.7	61.9
1~2	55.0
2~10	58.2

ting하여 개발한 「Zairon」은 블렌드는 아니지만 근본적으로는 PPO/PS계 수지로 볼 수가 있기 때문에 여기서는 별도의 설명은 생략한다.

PPO/SBS계 Alloy : 폴리스티렌계 elastomer인 SBR이나 SBS는 PPO와 상용성이 있는 부분이 있기 때문에 PPO나 PPO/PS alloy와 용이하게 섞인다.

PPO/SBS alloy에서도 PPO/PS alloy와 마찬가지로 PPO의 함량이 높아짐에 따라 Fig. 3에 표시한 것과 같이 Tg가 거의 일정하게 증가하고 있는 것으로부터 PPO/SBS가 상용성 alloy를 형성함을 알 수가 있다.²⁴

특히 SBS는 hard-segment에 비해 soft-segment의 분자량이 크기 때문에 무정형 고분자인 PPO에 가소성을 부여하고 내충격성 효과도 개선시키는 것으로 알려져 있다.

PPO/Polyamide계 Alloy : PPO/PS계 및 PPO/SBS계 alloy는 상용성 블렌드임으로 용이하게 제조할 수가 있지만 PPO/polyamide계 alloy는 비상용성이기 때문에 단순한 용융 혼련으로는 분산상이 안정하지 않아서 구조 재료로 사용하기에는 부적합하다. 따라서 안정한 미세 분산상을 형성하는 PPO/polyamide alloy를 얻기 위하여 에폭시 화합물을 첨가하거나,²⁵ 탄소-탄소 불포화 결합과 -COOH, anhy-

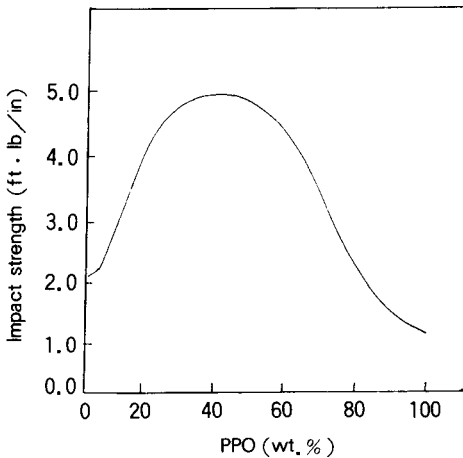


Fig. 3. The relationship between Tg and PPO content in PPO/SBS blend

dride, 에폭시 및 아민기 등을 한 분자내에 갖고 있는 화합물을 첨가하면 효과적이다.²⁶ GE사의 「Noryl GTX」는 이와같은 방법을 이용하여 개발한 PPO/polyamide alloy이지만 구체적인 제조 방법은 공포하지 않고 있다. 그밖에도 GE사는 PPO/polyamide alloy를 유리 섬유로 복합 강화한 「Noryl CRN」도 시판하고 있다.

MPPO의 일반적 성질

「Noryl」, 「Noryl GTX」 및 「Noryl CRN」 등 대표적인 MPPO의 중요 물성은 Table 4에 정리한 바와 같다.

기계적 성질 : 일반적으로 MPPO는 성형 수축율이 작고 성형 후 재결정화로 인한 치수 변화가 거의 없기 때문에 치수의 정밀도를 필요로 하는 용도에 많이 이용할 수가 있다. 또한 Tg가 높기 때문에 통상의 온도 변화에 의해서는 기계적 특성이 거의 변하지 않는다. 즉, Fig 4에 표시한 바와 같이 MPPO는 PC, POM, Nylon 및 ABS 등과 같은 다른 엔지니어링 플라스틱에 비해 온도 변화에 따른 굴곡 강도의 변화폭이 아주 작다.²⁷ 뿐만아니라 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 MPPO는 동일한 조건에서 Nylon 등과 비교해 볼 때 creep 발생이 현저히 낮으며 설사 creep이 발생했다더라도 인장 강도가 아주 우수함을 알 수 있다.

열적 성질 : MPPO의 고 하중하에서의 열변형 온도는 90~170°C까지 grade에 따라 다양하다. 따라서 ABS의 영역부터 폴리술폰의 용도 범위까지 다양한 내열 용도 분야에 이용 가능하다. 또한 선팅창 계수는 엔지니어링 플라스틱 중에서 작은편에 속한다. 즉 Table 5에서 볼 수 있는 바와 같이 MPPO의 열팽창 계수는 거의 금속 재료의 수준에 근접하고 있다.²⁷ 따라서 정밀 기능 부품용 구조 재료로서 아주 적합하다.

전기적 성질 : MPPO의 또 다른 장점은 유전율, 유전 정접은 극단적으로 작으면서도 Fig. 6에 표시한 바와같이 주파수나 온습도의 영향을 거의 받지 않는 것이다. 뿐만 아니라 체적 고유 저항이나 절연 파괴 강도도 엔지니어링 플라스틱 중에서도 아주 우수한 편에 속한다. 이와같이 MPPO의 전기적 성질이 환

Table 4. Typical Properties of MPPO

Property	MPPO	Noryl				Noryl GTX		Noryl CRN	
		731J	SE100J	NC208	NC220	910	600	520J	730J
GF Content	%	—	—	8	20	—	—	20	30
Density	g/cm ³	1.06	1.06	1.11	1.17	1.10	1.10	1.28	1.48
Water Absorption (23°C, 50% RH)	%	0.07	0.07	—	—	—	—	—	—
HDT (18.6 kgf/cm ²)	°C	128	128	133	140	195*	185*	200	205
Mold shrinkage	mm/mm	5~7 ×10 ⁻³	5~7 ×10 ⁻³	2~3 ×10 ⁻³	1~2 ×10 ⁻³	—	—	—	—
Flammability	—	S.E	—	V-1	V-1	—	—	HB	V-0
Tensile Strength	kgf/cm ²	630	550	950	1500	560	560	1170	1530
Elongation at Break	%	60	50	—	—	100	150	16	12
Flexural Strength	kgf/cm ²	880	850	1200	1650	730	700	1520	1900
Flexural Modulus	kgf/cm ²	25000	25000	100000	100000	20000	18000	58000	78000
Norch izod Impact	kgf.cm/cm	18	23	6	6	22	40	8	10
Dielectric Constant (23°C, 50% RH, 10 ⁶ Hz)		2.64	2.64	—	—	—	—	—	—
Dielectric Strength	kV/cm	22	16	—	—	—	—	—	—
Volume Resistivity	ohm.cm	10 ¹⁷	10 ¹⁶	10 ⁴⁻⁶	1~10	—	—	—	—

* Under 4.6 kgf/cm²

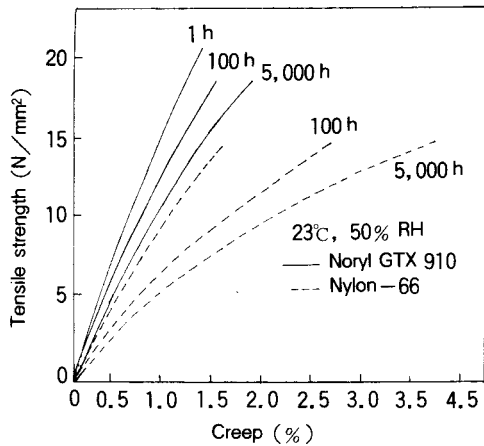


Fig. 4. Effect of temperature with flexural modulus.

경의 변화에 거의 영향을 받지 않는 이유는 비결정 수지로서 Tg가 높고 분자의 주사슬 중에 강한 극성기가 없기 때문이다. 따라서 MPPO는 고성능 전기·전자 부품의 구조 재료로서도 아주 적합함을 알

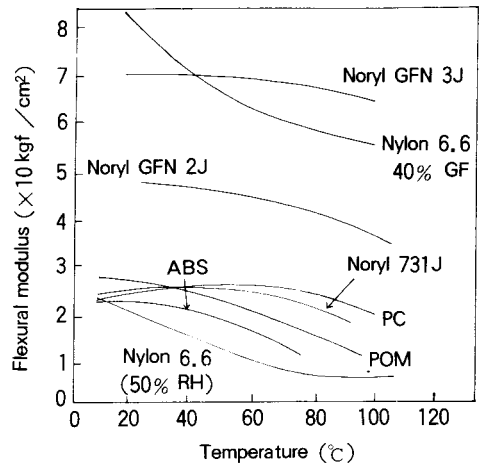


Fig. 5. The relationship between tensile strength and creep.

수가 있다.²⁷

기타 성질 : MPPO는 할로젠화 탄화수소나 일부 방향족 탄화수소를 제외하고는 산이나 알칼리 및 대

Table 5. Comparison of Linear Coefficient of Thermal Expansion

[Unit : $\times 10^{-5}$ cm/cm/°C]

Material	Value	Material	Value
Steel	1.1	Noryl GFN 2J	2.5
Cast iron	1.2	PPO 534J	5.2
Stainless steel	1.7	Noryl 731J	5.9
Copper	1.8	Polycarbonate	7.0
Brass	1.9	ABS	8.4~10
Aluminum	2.4	Polyacetal	8.1~8.5
Mg	2.7	Polyamide	8.0~10
Zn	2.8	Polypropylene	11.1

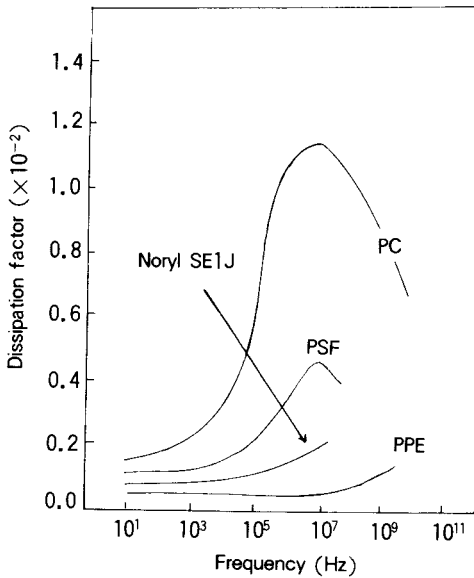


Fig. 6. Variation of dissipation factor with frequency.

부분의 유기 용제에서는 거의 영향을 받지 않는다. 특히 「Noryl GTX」 및 「Noryl CRN」 등은 가솔린, 등유, 왁스 및 엔진오일 등에 의해 거의 영향을 받지 않으므로 자동차 부품 분야에서의 용도도 기대된다.²⁸

MPPO의 용도

MPPO의 주용도 분야도 다른 엔지니어링 플라스틱과 마찬가지로 전기·전자 부품, 자동차 부품, 사무기기 부품 및 기계 부품 등이다.

전기·전자 부품 : 종래에는 페놀 수지, 우레아 수지, 에폭시 수지 등과 같은 열경화성 수지나 PC, PBT 및 polyamide 수지들이 사용되어 왔으나 MPPO가 이들 수지보다 내열성, 난연성, 전기적 성질, 치수 안정성, 내creep성, 내충격성 및 기계적 강도가 우수함으로 많이 이용되고 있다. 구체적 사용 분야로는 connector coil bobbin, switch relay, AC adapter 및 tuner 부품 등이다.

가정 전기용품 : 라디오, 카세트, TV, 비디오, 카메라 가슴기 및 온풍기의 부품 등에 이용되고 있다.

자동차 부품 : Instrument panel, radiator grill, foil cap 등에 주로 사용된다.

사무기기 : 복사기, 금전 등록기, 컴퓨터 시스템, 프린터 등에 활용되고 있다.

기계 부품 : 정밀 카메라, 슬라이드 projector, 시계 및 계산기 등과 같이 내마모성, 내열성, creep 특성 및 내열수성등이 요구되는 부품용 소재로서 이용된다.

MPPO의 현황과 전망

제조 회사

현재 MPPO의 전세계 생산능력은 약 30만톤/년 정도로 추정되고 있다. 즉, GE가 미국내에서 113.5천톤/년의 생산 설비를 보유하고 있으며 유럽에서도 네델란드에 동일 규모의 생산 시설을 갖고 있다.²⁹ 일본에서는 GE-Japan(5만톤/년), Asahi-Kasei(2만톤/년), Mitsubishi Gas(7천톤/년) 등 전체적으로 약77천톤/년의 생산 능력을 보유하고 있는데 1988년부터 Mitsubishi Petrochemicals와 Sumitomo Chemical도 일부 생산에 참여하고 있다. 또한 일본의 경우 기본 수지인 PPO의 생산 능력은 약 3만톤/년, 단량체인 2,6-dimethylphenol의 생산 능력은 25.3천톤/년인 것으로 알려지고 있다.³⁰

수요 동향

Table 6에는 MPPO의 전세계 수요 동향을 나타낸 것이다. 즉 1986년도의 전세계 MPPO의 수요는 약

Table 6. Volume Estimate of Worldwide MPPO Demand

[Unit : 1,000 ton/year]

Area	Year 1986	1991	1996	Annual Growth Rate (%)
U.S.A	90	130	190	7.8
Europe	40	50	65	5.0
Japan/Southeast Asia	60	100	170	11.0
All others	15	20	30	7.2
Total	200	300	450	8.4

20만톤/년인데 이중에서 미국이 전체의 약 45%를 차지하고 있으며 유럽과 일본이 각각 4만톤/년과 4.8만톤/년으로 비슷한 수준이다.³¹ MPPO의 전세계 수요 증가율은 약 8.4%/년으로 추정되지만 일본과 아시아 지역의 수요 증가가 크게 두드러질 것으로 전망된다.

한편, 1987년도 일본의 MPPO 총수요는 약 5.3만톤/년인데 이를 용도별로 살펴보면 전기·전자 분야가 32.1%, 자동차 분야가 26.4%, 기계 분야가 34.0% 그리고 기타가 7.5%의 수요 구성비를 갖고 있는 것으로 보고되고 있다.²²

MPPO의 국내 현황

현재 국내에서는 단량체나 기본 수지인 PPO는 전혀 생산되지 않고 있다. 다만 1987년부터 효성-BASF에서 약 400톤/년 정도의 compounding 제품을 생산하고 있을 뿐이다. 이와같이 MPPO 관련 제품의 생산이 극히 미미한 것은 아직까지 국내 시장 규모가 그다지 성숙되지 않았기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 1985년도 국내 MPPO의 수요는 약 1,900톤/년이었는데 5년이 지난 현재도 대만과 비슷한 수준인 약 5,000톤/년에 불과하다. 그러나 수요 증가율로 볼때 년평균 20%이상의 급속한 신장이 계속되고 있기 때문에 머지않아 MPPO의 중요성이 더욱 강조될 것으로 기대된다. 따라서 지금부터라도 MPPO에 관련된 연구를 적극적으로 추진해야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials" 4th, ed. Butterworth Scientific, p 525 (1982).
2. A. S. Hay, H. S. Blanchhard, G. F. Enders, and J. W. Eustance, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6335 (1959).
3. H. L. Finkbeiner, A. S. Hay, and D. M. White, "Polymerization by Oxidative Coupling" in C. E. Schildknecht and I. S. Skeist, eds., "Polymerization Processes, High Polymers", **29**, John Wiley & Sons, Inc., New York, p 537 (1977).
4. Fr. Pat. 1,234,336 (May 16, 1960).
5. U. S. Pat. 3,306,874 (Feb. 28, 1967), A. S. Hay (to General Electric Co.).
6. A. S. Hay, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 1 (1976).
7. 伊保内賢, 大柳康, 妹尾學, "Engineering plastics사전", 技報堂出版, p 145-146 (1988).
8. U. S. Pat. 3,974,229 (Sept. 10, 1976), B. J. Van Sorge(to General Electvic Co.).
9. U. S. Pat. 4,554,266 (Nov. 19, 1985), J. G. Bennett and G. R. Chambers, (to General Electric Co.).
10. G. D. Staffin and C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3632 (1960).
11. H. M. vanDort, C. A. M. Hoefs, E. P. Magre, A. J. Schopf, and K. Yntema, *Eur. Polym. J.*, **4**, 275 (1968).
12. F. E. Karasz and J. M. O' Reilly, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **3**, 561 (1965).
13. J. Heijboer, *J. Polym. Sci., Part C*, **16**, 3755 (1968).
14. F. E. Karasz, H. E. Bair, and J. M. O'Reilly, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **6**, 1141 (1968).
15. A. R. Shwltz and C. R. McCullough, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 307 (1972).
16. A. R. Shultz and C. R. McCullough, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **10**, 311 (1972).
17. P. T. Van Emmerik and C. A. Smolders, *J. Polym. Sci., Part C*, **39**, 311 (1972).
18. D. M. Koeuhen, C. A. Smolders, and M. Gordon.,

- J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **61**, 93 (1977).
19. W. Benecki and E. Turska, *Acta Polym.*, **36**, 179 (1985).
 20. D. M. Koeuhen, A. Bakker, L. Broens, J. W. Van den Berg, and C. A. Smolders, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **22**, 2145 (1984).
 21. A. R. Shultz et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 461 (1972).
 22. Glenn D. Cooper et al., "Materials Technology", Spring, p12-18 (1981).
 23. Japan Pat 82-502,003 (to General Electric Co.).
 24. A. R. Shults et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2305 (1977).
 25. Japan Pat. 81-47,432 (to Sumitomo Chemical Co.).
 26. Japan Pat. 85-11966 (to Sumitomo Chemical Co.).
 27. Noryl Catalog (from EPL).
 28. Noryl GTX Catalog (from EPL).
 29. C. N. Jan. 20, 82, CECN, April 16, 84.
 30. 일본화학경제, 80년 8월호.
 31. "Engineering Plastics", ASM International, P 184 (1987).
 32. 내외화학품 자료, CMC