

Scrap PVB/PMMA 블렌드에 미치는 MBS의 相溶化效果

崔炯基* · 李湧茂* · 尹周鎬 · 崔世永

*國立工業技術院 綜合物性科, 清州大學校 理工大學 化學科

The Effect of MBS on the Compatibility of Scrap PVB/PMMA Blends

Hyeong-Ki Choi*, Yong-Moo Lee*, Ju-Ho Yoon, Sei-Young Choi

Material Physics Division, National Industrial Technology Institute*, Seoul, Korea

Dept. of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

ABSTRACT

PVB was blended with PMMA in order to recycle scraped PVB material which recovered in the safety glass manufactories.

The purpose of this research on PVB/PMMA blend was applied with excellent tackiness and transparency of PVB as a material of high strength to make the maximum use.

Also, the blending of PVB with PMMA was aimed at the increase of impact strength of PMMA because the elastic property of PVB might decrease the brittleness of PMMA due to the lack of inner impact resistance.

Izod impact resistance was propotional to increase the content of PVB, which was predominantly increased in the addition of 10phr above MBS. High rate impact resistance showed a tendency to increase but it showed a tendency to decrease maximum load and energy if the contents of PVB increased. On the other hand total energy and ductile index showed a tendency to increase excellent impact resistance in the addition of MBS contents.

As a result of observed surface of PVB/PMMA blends, the size of PVB domain increased distribution homogenously, in the added MBS contents increased it showed distribution homogeneously and partially a wetability.

I. 서 론

최근 폐기물에 의한 환경오염이 심각한 사회문제로 대두되면서 유효 폐자원을 재활용하여 자원 재창출 효과를 극대화하고 환경보존에 기여해야 한다는 움직임

이 활발하다.^{1~4)}

폐플라스틱 등의 폐기물 처리는 50% 이상을 단순매립에 의존하고 있는 실정이나 이 처리방법은 이용 가능한 국토의 잠식, 2차환경오염을 유발하는 등 부작용을 야기하고 매립층의 안정화를 방해한다. 특히, 폐

플라스틱은 난분해성으로서 매립할 경우 환경에 영향을 미치지 않을 정도까지 분해되는데 수십년 이상이 소요될 뿐만 아니라 중간 분해물이 지하수를 오염시키는 부작용을 일으키고 있다.⁵⁾

우리 나라에서 사용되고 있는 polyvinyl butyral (이하 PVB)수지는 고가의 수지로서 전량 수입되고 있으며 성형용수지는 그중 5%이고, 95%에 이르는 필름 형태의 PVB는 대부분 자동차 안전유리용 라미네이트필름으로 사용되고 있다. PVB 필름은 유리와의 접착성 및 투명성이 뛰어나 주로 자동차 안전유리에 사용되는데 이는 유리와 유리사이에 PVB 필름을 접착해 앞유리의 파손시 유리파편이 날아가지 않고 필름표면에 붙어있어 안전사고를 예방하는 유용한 수지기 때문이다.

폐 PVB는 자동차 안전유리 생산 공장에서 안전유리를 만들 때 유리크기에 맞게 절단되는 공정에서 나오는 스크랩으로 전체 수입량의 약20%에 이르는데 이들 모두가 쓰레기로 폐기되고 있다. PVB는 다른 범용고분자와 달리 고가의 물질이고, 매립시 필름끼리 접착하여 대형폐기물로 변하여 다른 고분자 폐기물보다 몇배의 분해시간을 필요로하기 때문에 반드시 재활용해야만 한다.

PVB수지는 polyvinyl acetate의 가수분해 생성물인 polyvinyl alcohol과 n-butanol과의 아세탈화 반응으로 합성된다.^{6~8)} 따라서 분자구조에는 아세틸기 외에도 히드록시기와 아세틸기가 존재하게 된다. 히드록시기는 11~25wt% 정도로 비교적 다량 존재하지만 아세틸기는 용도별로 차이가 있으나 보통 1~2%의 미량만이 함유되어 있다. 히드록시기를 다량 잔류시키는 이유는 자동차 안전유리 제조시 히드록시기가 유리에 있는 실란기와 반응하여 유리와 PVB의 접착력을 증진시키기 때문이다.

성질이 서로 다른 고분자를 조합해서 단일 고분자에는 없는 새로운 성질을 창출하여 고도의 성능을 발휘할 수 있도록하는 고분자 알로이 제조기술은 신소재를 개발하기 위한 중요한 수단으로서 최근 크게 주목받고

있다.^{9~11)}

그러나 이종고분자는 혼화성이 좋지 않기 때문에 이들을 상용화하는 기술이 큰 문제점으로 제시되고 있어 상용화제(compatibilizer)의 개발기술이 점차 중요시되고 있다. 상용화제는 비상용성 고분자끼리의 계면을 제어하여 단일상과 유사한 구조를 갖도록하는 물질로서, 이종고분자의 계면에 부착하여 계면장력을 저하시키는 작용을 한다.^{12~13)}

본 연구에서는 안전유리 제조공장에서 배출되는 폐 PVB를 소재로서 재활용하기 위해서 polymethyl methacrylate(이하 PMMA)와의 블렌드를 제조하였다. PMMA는 brittle하여 내충격성이 좋지 않기 때문에 이 단점을 보완할 목적으로 PVB와의 블렌드를 시도하였다.

PMMA와 PVB의 블렌드공정에서는 PMMA의 에스테르와 PVB의 에스테르 또는 히드록시기가 상호반응하여 에스테르교환반응을 하게 된다. 이 경우 반응 조건에 따라서는 분해되어 분자쇄 길이가 짧아지는 결과를 유발할 수 있기 때문에 혼합비, 제조공정의 조건 등이 면밀히 검토되어야 한다.¹⁴⁾

본 연구에서는 PVB의 함량을 0~50wt%로 변화시키면서 열적특성, 기계적특성, 내충격특성 등을 비교 검토하고 모폴로지를 관찰하여 PVB와 PMMA의 상용성과 제반 물성의 상관관계를 해석하였다. 또한 내충격개량제인 MBS를 5~15phr로 첨가하여 PVB와 PMMA의 상용성을 증진시키고 상용화 효과에 따른 물성향상을 기하였다.

II. 실험

1. 실험재료

PVB수지는 폴리비닐아세탈, 폴리비닐알코올과 폴리비닐아세테이트의 코폴리머로 Table 1에 그 특성을 나타내었다. 자동차용 앞유리의 접합안전강화유리 생산작업도중에 발생하는 폐 PVB로서 미국 Du pont사의 Butacite를 사용하였고, 구성비는 아세탈 80%,

Table 1. Properties of PVB used in this study

Properties	Grade	PVB
Specific gravity		1.07
Refractive index(at 25℃)		1.47~1.5
Tensile strength(Kg/cm ²)		>200
Elongation(%)		>200
Shrinkage(at 70℃)		<12
Apparent glass transition temperature(℃)		-20
Plasticizer content(phr)		28
Moisture content(%)		0.5~0.1

알코올 19%, 아세테이트 1% 정도이며, tetraethylene glycol di-heptanoate가 가소제로서 약 28% 정도 첨가되어 있다.

PMMA는 (주)한양화학사제 HY-150을 사용하였고 MBS는 LG화학사제 MB-840을 사용하였다.

2. 블렌드물의 제조

폐 PVB를 -20℃의 저온분쇄기로 분쇄한후 PVB와 PMMA수지에 함유된 수분을 제거하기 위하여 80℃에서 48시간동안 진공건조하였다. 두 종류의 수지를 주어진 중량별로 Henschel mixer에 취하여 10분간 혼합한 다음 독일의 Brabender사제 twin extruder (Model PL 2000; L/D=25)를 사용하여 210℃에서 스크류속도를 30rpm으로 용융압출하였다. 블렌드물을 수중에서 급냉시키면서 펠렛을 만들었다. 이 펠렛으로 일본 Fanuc사제 사출기(Model 100B, 용량 60z)를 이용하여 각종 시험편을 제조하였다.

3. 열적 특성

열분석은 미국 Du pont사제 DSC(Model R910)를 사용하여 건조된 시료를 정밀하게 10~20mg으로 무게를 측정한다음 질소분위기하에서 10℃/min으로 승온시키면서 유리전이온도(T_g)를 측정하였고, TGA를 이용하여 열안정성을 비교하였다.

4. 기계적 특성

인장특성시험은 미국 United사제 만능재료시험기(UTM, Model SFM -20)를 사용하여 KS M 3006(경질플라스틱의 인장성 측정방법)에 따라 인장속도 5mm/min, grip간 거리 115mm로 인장강도, 신장률을 측정하였다.

굴곡강도시험은 UTM을 사용하여 KS M 3008(경질플라스틱의 굴곡성 측정방법)에 따라 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였다. 시험편은 길이 80mm, 나비 10±0.5mm, 높이 4±0.2mm로 제작하여 시험하였고 지점간의 거리는 50mm로 하였다.

5. 충격 특성

아이조드 충격강도시험은 일본 Yasuda Seiki사제 Universal impact tester with refrigerator(Model 195-R)를 사용하였으며, KS M 3055(경질플라스틱의 아이조드충격강도 시험방법)의 방법에따라 notching하여 20℃에서 측정하였다.

고속충격강도시험은 미국 Rheometric사제 High rate impact tester(RIT-8000)를 사용하였다. 시험편(125×125×3mm)을 홀더에 고정시킨후 1/2inch 직경의 반구형 probe로 2m/sec의 고속으로 충격을 주어서 시험편속에 완전히 침투해 들어가도록한 후 파괴가 일어날 때까지의 최대하중, 최대에너지, 전에너지를 측정하였다.

6. 형태학적 특성

형태학적특성은 시험편을 액체질소로 10분간 급냉시킨후 파단시켜 그 파단면을 금으로 증착한 후 Philips사제 주사전자현미경(Model XL-30)을 이용하여 관찰하였으며, 이때 가속전압은 20KV, 배율은 약 2000배였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 열적특성

본 연구에서 사용한 PMMA 단일수지의 유리전이

온도는 105°C 정도이고 PVB는 고무특성인 약 -20°C 근처에서 유리전이온도를 나타낸다. Fig. 1은 PVB/PMMA 블렌드계의 DSC곡선을 나타낸것으로 여기에서 PVB의 함량이 증가 할 수록 PMMA의 유리전이온도가 낮은 온도 영역으로 이동되는 것으로 미루어보아 두 고분자 사이에 상용성이 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2의 열중량분석(TGA) 결과 PMMA의 초기 열분해온도가 345°C 근처임을 알 수 있으며 최대 열분해온도는 400°C 근처임을 나타내고 있다. 또한 PVB는 여러단계의 열분해곡선을 나타내고 있으며 초기 열분해온도는 약 275°C 부근이고 여러단계중 최대 열분해온도는 390°C 부근임을 알 수 있다.

Fig. 2에서 PVB의 초기열분해온도는 10%에서 50%로 증가 할 수록 400°C에서 365°C 근처로 감소하는 경향을 나타내고 있는데 PVB의 함량이 10%인 경우 400°C였으나 50%일때 365°C로 나타나 PVB의 함량이 증가 할 수록 낮아지는 경향을 나타냈다.

2. 기계적 특성

Fig. 3에서 PMMA 단일수지의 인장강도는 6.2Kg/mm²

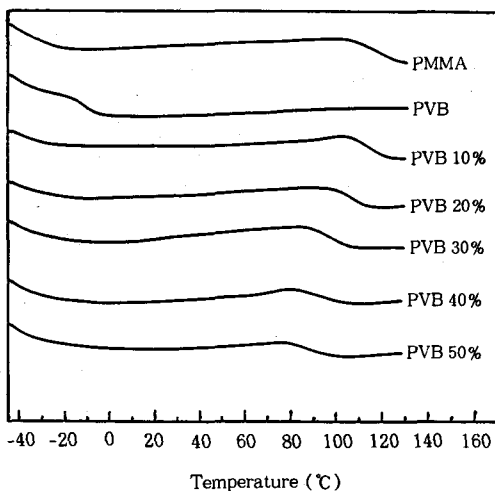


Fig. 1. DSC curves as a function of temperature for various blends.

mm²으로서 비교적 높고 여기에 PVB를 혼합하는 경우 PVB함량 20%까지는 인장강도의 변화가 없었다. 그러나 PVB의 함량이 30%이상으로 높아지면 인장강도는 크게 낮아졌다. PVB혼합비가 적은 영역에서는 고무특성을 가지고 있는 PVB가 PMMA 매트릭스에 혼화성을 보이고 있으나 PVB함량이 30%이상 증

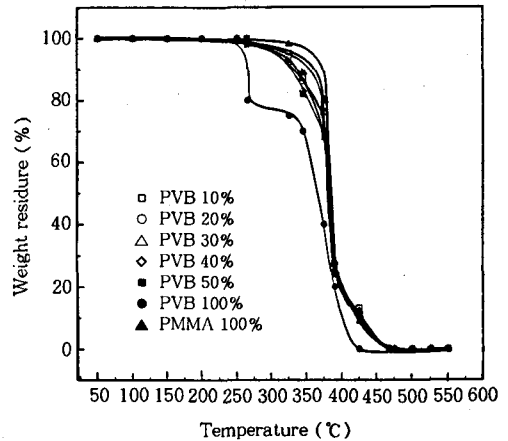


Fig. 2. TGA curves as a function of temperature.

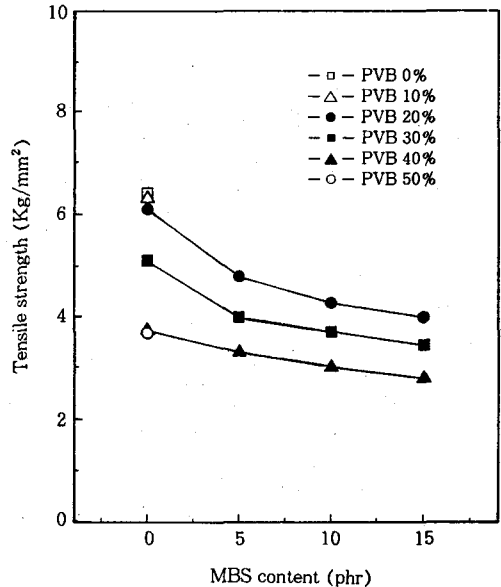


Fig. 3. Tensile strength of PVB/PMMA blend according to MBA contents.

가하면 혼화성을 보이기 어렵다. 이 현상은 탄성체성질을 갖고 있는 PVB의 특성때문인 것으로 해석할 수 있지만 일정량 이상의 PVB를 첨가한 경우에만 PVB 고유의 성질이 나타난다고 해석할 수 있다.

상용화제로서 MBS를 첨가한 계에서의 인장강도는 MBS의 함량이 높아지면서 낮아지는데 이는 MBS의 첨가로 상용화 효과가 좋아지는 MBS의 고무상성질 때문에 나타나는 현상이다.

Fig. 4에 나타낸 바와같이 파단시의 신장률은 PVB 함량 30% 이상인 경우에도 PVB의 함량에 비례하여 높아지며 MBS를 첨가한 계에서도 MBS의 함량에 따라서 크게 높아짐을 확인하였다.

인장강도와 파단시 신장률의 고찰에서 유추할 수 있듯이 Fig. 5의 굴곡강도, Fig. 6의 굴곡탄성률도 고무상성질을 갖는 PVB의 함량 및 MBS의 함량에 비례하여 특성치가 저하되는 경향으로 변화하여 인장강도의 경우와 유사하였다.

본 연구에서는 상용성과 충격보강효과가 우수한 MBS를 첨가하였기 때문에 PVB와 MBS의 구조상

인장 및 굴곡특성은 낮아지고 충격특성은 높아질 것으로 예견할 수 있다.

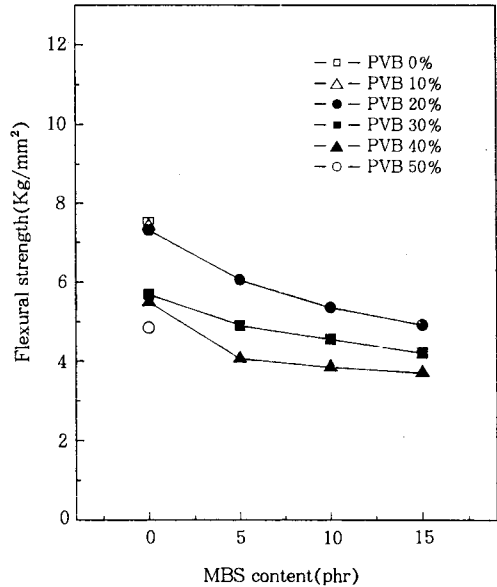


Fig. 5. Flexural strength of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

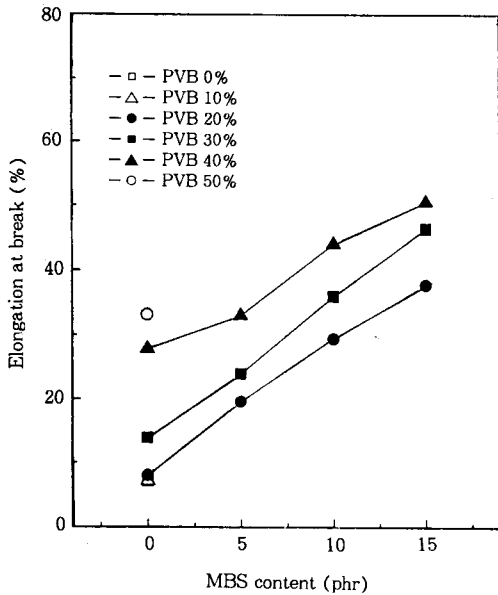


Fig. 4. Elongation at break of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

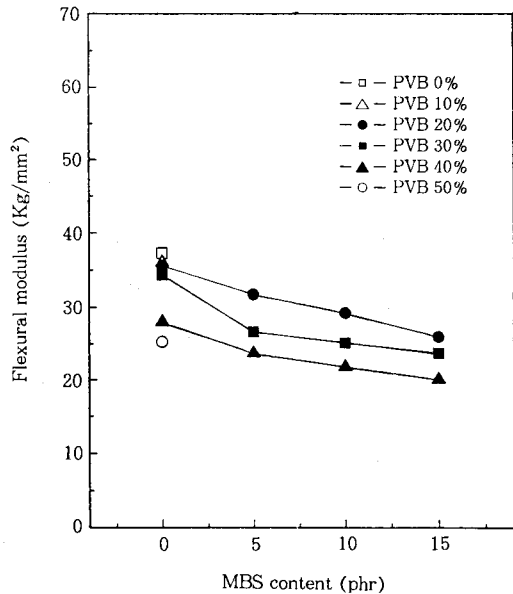


Fig. 6. Flexural modulus of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

3. 충격 특성

Fig. 7의 아이조드 충격강도는 PVB와 MBS의 함량이 증가 할 수록 커지는 경향을 확인하였다. PMMA 단일수지의 아이조드 충격강도는 1.6Kgcm/cm²이었으나 PVB함량 40%이상인 계에서는 2.0Kgcm/cm² 이상의 높은 충격강도를 나타냈다. 특히 PVB 40%인 계에 MBS를 10phr 첨가한 시료에서는 3.3Kgcm/cm²의 충격강도를 나타내어 PMMA 단일수지 충격강도보다 2배의 강화효과를 나타내었다.

앞에서 서술한 아이조드 충격강도는 노치부분의 국부적 결함, 공극 등의 영향이 크게 작용하기 때문에 그 값을 예측하기 어려우나, 고속충격강도는 재료의 국부적 결함에 크게 영향을 받지 않기 때문에 재료 전체적으로 내충격특성을 평가하기에 적합하다.

고속충격특성은 충격시 시험편에 의하여 흡수된 총 에너지만을 측정하는 아이조드 충격시험과는 달리 시험편의 변형이나 파괴이력을 파악할 수 있는 하중-변

형(load-deflection)관계를 측정할 수 있기 때문에 충격에너지뿐만 아니라 충격을 조절하는 중요인자, 즉 응력상태와 변형 등을 알 수 있는 매우 유용한 충격 실험법이다.

폴리머블렌드가 내충격특성을 갖기 위해서는 폴리머 분자간 상호작용력과 용해도상수가 유사하여 폴리머간의 접촉성이 좋고 물리적 가교화가 이루어져야 한다. 이와같은 특성을 확인하고자 고속충격시험기로 충격특성을 시험하였다.

Fig. 8에 충격시의 최대하중을 나타내었다. PVB가 첨가되지 않은 PMMA 단일수지의 경우 최대하중은 620N으로 비교적 크게 나타났으나 PVB의 함량이 증가하면서 최대하중은 낮아져서 PVB 40%이상에서는 400N이하로 저하되었다. 그러나 PVB/PMMA 블렌드물에 MBS를 첨가하면 충격특성은 크게 개선됨을 확인하였다. PVB 20%인 계에서 MBS무첨가시에는 최대하중이 470N이었으나 MBS 10phr을 첨가한 계에서는 830N으로 약 80%의 강화효과가 나타났다.

Fig. 9에 나타낸 최대에너지도 최대하중과 유사한

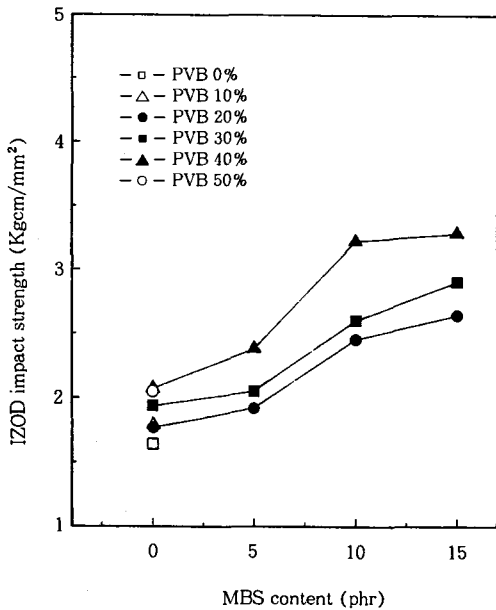


Fig. 7. IZOD impact strength of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

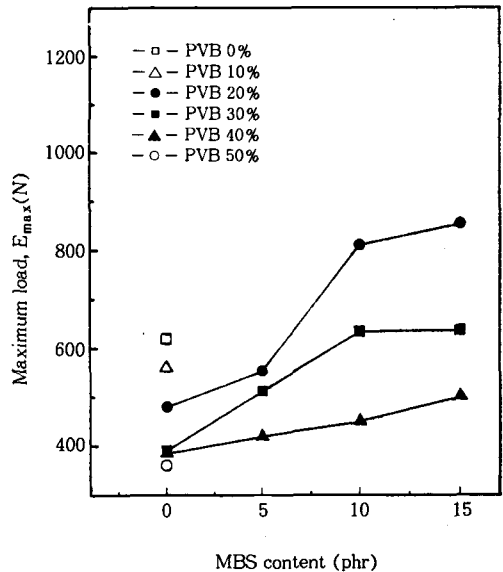


Fig. 8. Maximum load of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

경향으로 변화하였다.

고속충격시 전체 충격과정에서 재료가 나타내는 전 에너지를 Fig. 10에 나타내었다. PVB를 넣지 않은 PMMA에서는 0.3J의 에너지를 나타내었으나 PVB의 함량이 증가하면서 전에너지는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 PVB 40%인 시료의 전에너지는 0.6J로서 PMMA 단일수지보다 2배의 충격특성을 보였으며, MBS첨가효과도 이 계에서 가장 크게 나타났다. PVB 40%인 시료에 MBS 15phr을 첨가한 경우 1.7J의 전에너지를 나타내어 PMMA수지보다 6배의 충격특성 강화효과를 보였다. 이로서 MBS가 비상용계인 PMMA와 PVB의 블렌드에서 상용화효과를 나타내고 있음을 예측할 수 있다. 또한 PVB함량 변화에 따라 고찰하면 PVB 40%인 시료의 충격특성이 가장 우수하였으나 그이상 혼합하면 오히려 충격특성이 낮아졌다. 이 현상은 PVB의 고무특성에 의해 충격에너지가 완화되지만, PVB가 적은 경우 고무상인 PVB입자가 PMMA매트릭스내에 미세하고 균일하게 분포되나 PVB가 많은 영역인 50%에서는 la-

mella상태의 구조형태를 이루기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

비상용성 고분자블렌드가 내충격성을 갖기 위해서는 혼합된 두 수지의 계면접착력이 양호하고 상용성이 우수해야만 한다. 특히 본 연구에서 사용한 PMMA는 brittle한 재료이기 때문에 ductile한 특성을 강화해줄 필요가 있다.

Ductile한 정도를 나타내는 ductility index는 충격 파단시까지 적분한 에너지(E_i)와 파단 후 적분한 에너지(E_p)를 비교하여 다음과 같이 정의된다.

$$DI(\text{Ductility Index}) = \frac{E_p}{E_i}$$

여기에서

E_p = propagation Energy

E_i = initiation Energy

Fig. 11에 PMMA/PVB블렌드물의 DI값을 나타내었다. PMMA단일수지 또는 PVB가 20%이하로 혼

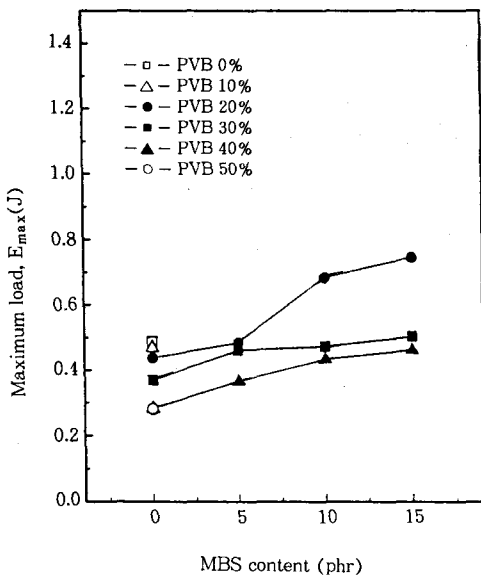


Fig. 9. Maximum energy of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

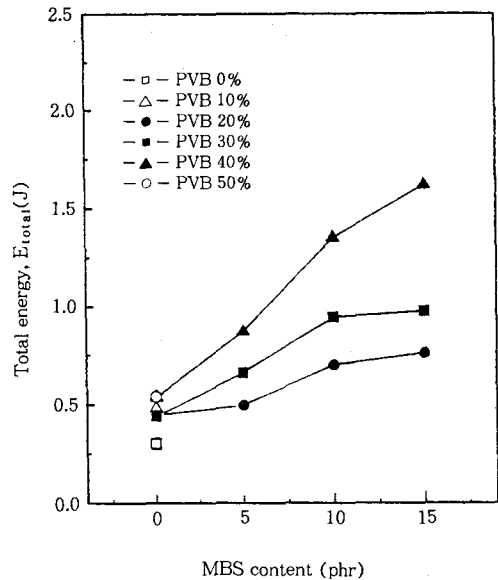


Fig. 10. Total energy of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

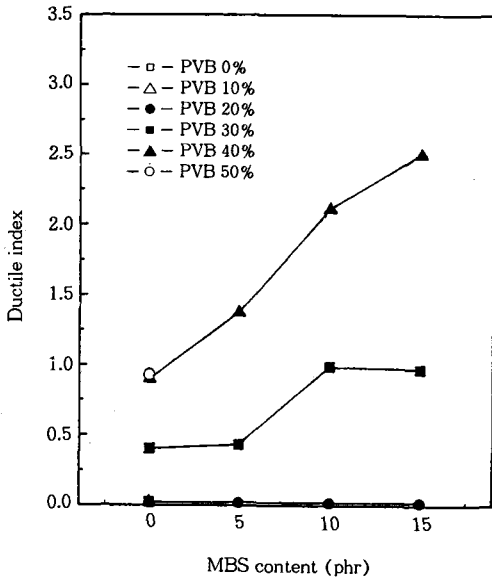


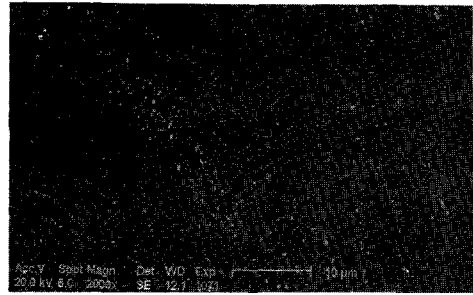
Fig. 11. Ductile index of PVB/PMMA blend according to MBS contents.

합된 블렌드에서는 DI값이 0.2로 매우 낮아서 brittle한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PVB 30% 혼합계에서 0.4로 나타나 brittle한 성질이 개선되는 효과를 나타내었으며, PVB 40% 이상인 계에서는 0.9의 DI값을 나타내어 PVB의 함량비가 클수록 Ductile해짐을 알 수 있었다. 특히 상용화제로 MBS를 첨가한 계에서는 그 첨가량에 비례하여 DI값이 커져서 PVB 40%인 계의 경우 MBS를 15phr 첨가하면 2.7로 나타나 매우 ductile함을 확인할 수 있었다.

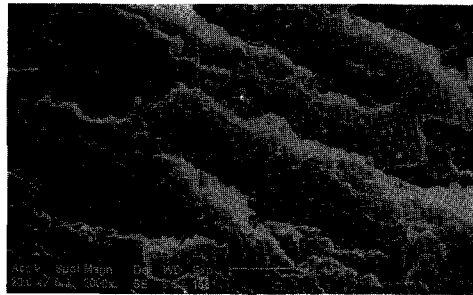
이 현상은 MBS의 고무탄성체적인 성질에 기인된다 할 수 있겠으나, MBS가 PMMA와 PVB의 상용성을 크게 개선시켜서 PVB와 MBS의 상승효과가 나타난 결과로 사료된다.

4. 형태학적 특성

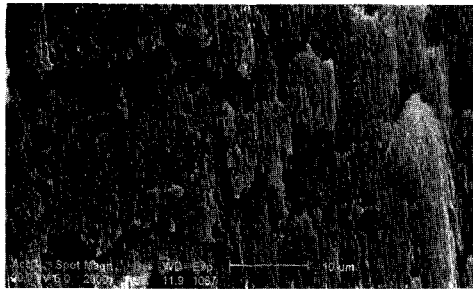
고분자 블렌드시 가공방법에 따라 블렌드물의 구조 변화를 가져올 수 있다. 일반적으로 압출 또는 사출에 의해 제조한 블렌드물의 domain 구조 형태는 봉상, 구상, lamella상 등으로 나눌 수 있다. 본 연구결과 Fig. 12에서와 같이 PVB 함량이 적은 영역에서는 구



PVB10/PMMA90



PVB30/PMMA70



PVB50/PMMA50

Fig. 12. SEM of the fracture surface of PVB/PMMA blends.

상 형태를 나타내고 PVB가 많은 영역에서는 봉상 구조를 나타내고 있다.

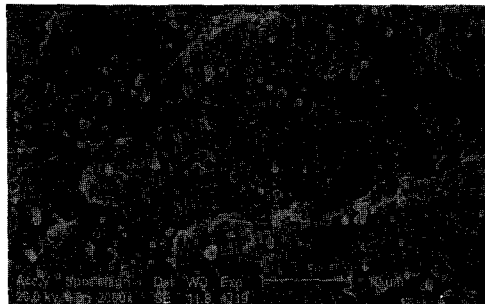
PVB 함량이 10%일 경우 domain의 크기가 1 μ m이하인 구상 형태로 균일하게 분포되어 있으며 매트릭스인 PMMA와의 계면접착력이 우수함을 볼 수 있었고 PVB 함량이 증가하면 할수록 PVB domain이 점차 커짐을 확인하였다.

PVB 함량 50% 영역에서는 PVB의 domain 크기는

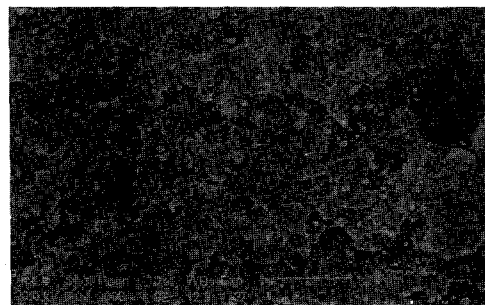
2 μ m 정도로 분포되어 있고 상구조형태는 lamella상임을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 210 $^{\circ}$ C에서 블렌드물은 제조할 경우 PMMA에 비해 PVB가 용융유동점성이 매우 낮기 때문에 용융 블렌드시 일정압력하에서의 용융된 고분자가 tube die를 통과할 때 유동점성도 차이가 너무 크면 점성도차에 의한 층류가 발생되기 때문에 섬유형태로 배열된 미세한 lamella상 구조를 보여주는 것으로 사료된다.



PVB20/PMMA80 MBS 10phr



PVB30/PMMA70 MBS 10phr



PVB40/PMMA60 MBS 10phr

Fig. 13. SEM of the fracture surface of PVB/PMMA blends.

상용화제인 MBS가 첨가된 경우의 전자현미경 사진을 Fig. 13에 나타내었다. PVB 20% 영역에서 보면 MBS가 5phr 첨가될 경우 PVB의 domain 크기가 작아지며 입자의 분포가 균일하게 분산됨을 알 수 있고, MBS가 10phr 첨가된 경우 PMMA계면에 대한 PVB domain의 젖음현상(wetting)이 나타남을 알 수 있었다.

PVB 30% 영역의 경우 MBS의 첨가량이 증가함에 따라 PVB의 domain의 크기가 작고 고르게 분포되며, MBS의 함량이 10phr로 증가시에는 부분적인 젖음현상을 볼 수 있다. 그러나 MBS의 함량이 15phr로 증가될 경우 3성분계블렌드가 되기 때문에 젖음성이 저하되는 현상을 볼 수 있었다.

PVB 40% 영역의 경우 MBS의 첨가량이 증가함에 따라 PVB의 domain입자가 작아지며 특히 MBS의 함량이 15phr 첨가시 계면접착성이 우수함을 볼 수 있었다.

위의 결과에서 PVB함량이 많은 영역에서도 상용화제인 MBS를 첨가함으로써 혼화성이 향상되며, 계면의 젖음현상이 우수해짐을 알 수 있었다.

IV. 결 론

안전유리 제조공장에서 배출되는 폐 PVB와 PMMA의 블렌드물을 제조하고 MBS를 첨가하여 PVB의 혼합비와 MBS의 첨가량에 따른 블렌드물의 열적특성, 기계적특성, 충격특성, 형태학적 특성을 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVB 함량이 증가 할 수록 PMMA의 유리전이온도가 낮은온도 영역으로 이동되는 것으로 보아 두 블렌드물은 상용성이 있었다.
2. 기계적특성에서 인장강도, 굴곡강도, 굴곡탄성률은 PVB함량 30%이상인 영역에서는 모두 감소하는 경향이 나타났으나 신장률은 크게 증가함을 알 수 있었다. MBS를 첨가한 계에서도 첨가하지 않은 계보다 인장강도 및 굴곡특성은 낮아졌지만 오히려 신장률은

증가하였다.

3. 충격특성에서 아이조드 충격강도는 PVB의 함량이 증가 할 수록 커지는 경향을 나타냈으며, 특히 MBS를 10phr이상 첨가한 시료에서는 현저하게 증가하였다. 고속충격특성에서 PVB의 함량이 증가 할 수록 최대하중 및 최대에너지는 작아졌으나 전에너지는 오히려 커졌고 매우 ductile하였다.

4. PVB의 함량이 증가 할 수록 domain이 커지는 경향이었지만 MBS를 첨가한 계에서는 무첨가계보다 PVB domain의 크기가 더욱 미세하고 균일하게 분산되어 혼화성이 우수함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Nakane, *Polymer*(Japan), **39**, 284 (1990).
2. A. Miyake, *Plastics Age*, **92-7**, 111 (1992).
3. C. H. Kwon and Y. J. Ha, *Energy R & D*, **15** (3), 172 (1993).
4. T. Ikai, T. Yokoi, and M. Iwakiri, *自動車技術*, **48**(2), 16 (1994).
5. J. K. Jeong, *J. of Korean Ind. & Chem.*, **4**(4), 662 (1993).
6. European patent 0041231 (1981).
7. Japan patent 62-176832 (1987).
8. U. S. patent 446P, 744 (1984).
9. S. Akiyama, W. J. Macknight, *J. Nambu.*, **28**, 236 (1987).
10. L. E. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1435 (1953).
11. S. Akiyama, *SEN-I Gakkaishi*, **48**(11), 605 (1992).
12. S. Motoyuki, *工業材料*, **39**(15), 40 (1991).
13. S. Sadao, *ibid*, **38**(7), 9 (1990).
14. U. S. patent 5130370 (1992).