

불포화폴리에스테르 수지/실록산-에스테르 공중합체 블렌드의 표면특성

장영욱[†] · 정용주 · 김동국* · 정진수**

한양대학교 화학공학과, *한양대학교 화학과, **중소기업진흥공단 중소기업연수원
(1998년 7월 25일 접수, 1998년 11월 11일 채택)

Surface Properties of Unsaturated Polyester Resin/Siloxane-ester Copolymer Blends

Young-Wook Chang[†], Yongjoo Cheong, Dongkook Kim*, and Jin-Soo Jung**

Department of Chemical Engineering, *Department of Chemistry, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

**Small Business Training Inst., Small and Medium Industry Promotion Corporation, Ansan 425-130, Korea

(Received July 25, 1998; accepted November 11, 1998)

요약: 불포화폴리에스테르 수지의 표면에너지를 저하시키기 위하여 실록산-에스테르 공중합체를 소량 첨가하였다. 실록산-에스테르 공중합체는 diol로써 ethylene glycol(EG)과 hydroxy terminated polydimethylsiloxane(PDMS)을, diacid로써 maleic anhydride(MA)와 phthalic anhydride(PA)를 축중합반응시켜 합성하였다. 경화된 블렌드의 표면성질은 동적접촉각(dynamic contact angles)측정, 접착테이프의 peel 강도측정 및 X-ray photoelectron spectroscopy(ESCA)등을 통하여 분석하였다. 블렌드에서 공중합체의 첨가량이 증가하고, 공중합체내의 PDMS 함량이 증가함에 따라 물에 대한 advancing 접촉각 및 receding 접촉각이 증가하였으며, 접착테이프의 peel 강도는 급격히 감소하였다. ESCA 분석결과 실록산 세그먼트가 공기쪽 표면층에 주로 존재하고 있음을 알 수 있었다.

Abstract: In order to lower the surface energy of unsaturated polyester(UPE) resin, small amount of siloxane-ester copolymers were incorporated. The copolymers were synthesized by a condensation polymerization using ethylene glycol and hydroxy terminated polydimethylsiloxane as diols and maleic anhydride and phthalic anhydride as dibasic acids. The modified UPE resin surface was characterized by dynamic contact angle(DCA), peel strength measurements of pressure sensitive adhesives and X-ray photoelectron spectroscopy(ESCA). As the copolymer content in the blend and PDMS content in the copolymer are increased, both advancing and receding contact angles against water are increased. The strength required to peel-off the pressure sensitive adhesive tape from the modified UPE resin decreased dramatically with the addition of the copolymer. ESCA results indicated that polydimethylsiloxane segments are predominated at the outer surface of the modified UPE resin.

Key words: PDMS, Surface Energy, Dynamic Contact Angle, Peel Strength, ESCA

1. 서 론

불포화폴리에스테르(unsaturated polyester, UPE)수지는 가격이 저렴하고, 경화공정 조건을 조절하기가 용이하여 hand lay up, SMC, spray up 등의 다양한 공정이 가능하며, 기계적물성이 우수하여 자동차, 선박, 건축용 또는 인조대리석용 복합재료의 기재로 널리 이용되고 있는 범용 열경화성수지이다[1]. 그러나 UPE 수지는 높은 표면에너지와 주쇄의 극성기로 인하여 물이나 유기물질들에 의해 쉽게 오염되기 쉬우므로 인조대리석의 기재나 코팅재료등으로 사용시 표면성능이 저하되는 단점이 있다. 따라서, 적절한 배합을 통하여 UPE수지의 표면물성을 효과적으로 개선시킬 수 있다면 이들 수지의 산업적 응용성이 더욱 확대될 수 있을 것이라 기대된다.

실록산블록이 함유된 공중합체 및 공중합체/고분자 블렌드에 관한 연구가 이들의 표면물성과 연관되어 관심의 대상이 되고 있다[2,3]. 이는 이러한 다성분계 고분자에서 이종의 고분자수지와 낮은 상용성을 가지며, 표면에너지가 매우 낮은 실록산 블록이 상분리되

어 표면으로 배향됨으로써, 생체 적합성, 소수성, 이형작용등 실록산이 갖는 독특한 표면특성을 나타낼 수 있도록 할 수 있기 때문이다[4]. 실록산 함유 공중합체와 열가소성수지와와의 블렌드로써 siloxane-g-poly(methylmethacrylate)/PMMA 블렌드[5], siloxane-urethane-ethylene-oxide oligomer/poly(vinyl chloride) 블렌드[6], bisphenol A polycarbonate(BPAC)-b-PDMS /BPAC 블렌드[7], triblock 형태의 polycaprolactone-b-PDMS와 poly(2-ethylloxazoline)-b-PDMS 공중합체와 polyurethane, PVC, PMMA, PET등과 블렌드[8], polysulfone-b-polydimethylsiloxane/polysulfone 블렌드[9] 등이 보고되고 있다. 이들 블렌드에서 공중합체의 형태, 조성 등에 따라 공중합체의 첨가량이 매우 소량이어도 고분자의 표면성질이 실리콘과 같은 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 표면개질방법을 열경화성 수지에 응용한 경우는 아직 많지 않으며, 최근 저분자량의 polydimethylsiloxane methacrylate-b-glycidylmethacrylate 공중합체 또는 amino-terminated polydimethylsiloxane을 첨가함으로써 에폭시 수지의 표면에너지를 효과적으로 저하시킬 수 있다고 보고되고 있다[10,11].

본 연구에서는 실록산 블록과 불포화기를 갖는 에스테르 블록으로 이루어진 저분자량의 공중합체를 합성하고, 이들의 첨가에 따른 UPE수지의 표면개질효과를 물에 대한 동적접촉각측정, 접착테이

[†] 주 저자 (e-mail: ywchang@mail.hanyang.ac.kr)

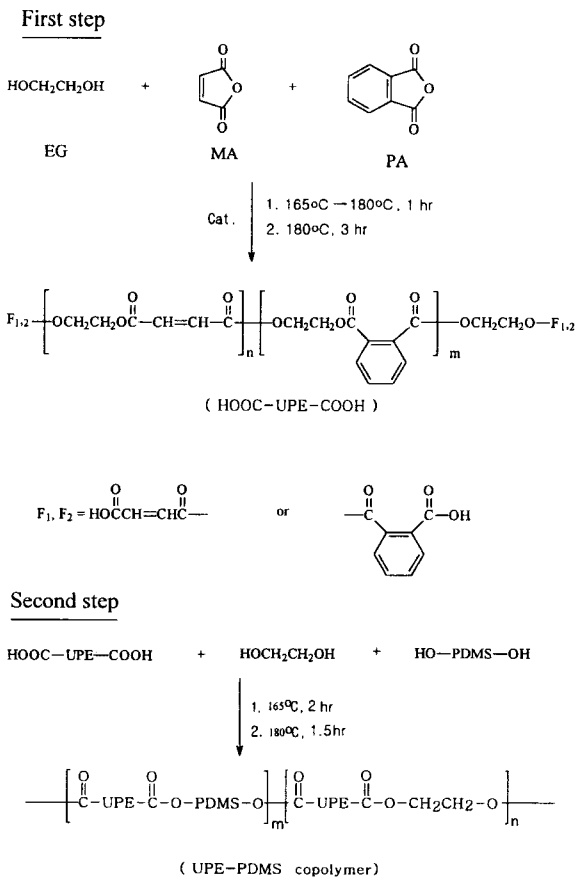


Figure 1. Reaction scheme for the synthesis of siloxane-ester copolymer.

프의 부착력 측정, ESCA를 이용한 표면원소분석을 통하여 조사하였다. 표면개질을 위한 첨가제로써의 공중합체를 일부 세그먼트는 경화반응에 참여하여 가교구조의 일부가 되도록 하고, 실록산 세그먼트는 상분리되어 표면으로 배향될 수 있도록 설계함으로써 안정한 표면개질효과를 얻을 수 있을 것이라 기대되었다.

2. 실험

2.1. 시약

Base 수지로 사용된 UPE 수지는 희석제이면서 가교제 역할을 하는 styrene monomer를 35% 함유하고 있다. 실록산-에스테르 공중합체 합성에 사용된 디올은 ethylene glycol(EG, Samchun Pure Chem. Ind.)과 분자량이 900인 hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS, 삼성화학(주))를 사용하였다. Diacid로써는 maleic anhydride (MA, Junsei Chem. Co.)와 phthalic anhydride (PA, Shinyo Pure Chem. Co.)를 사용하였고, 중합반응촉매로는 p-toluene sulfonic acid를 사용하였다. UPE 수지를 경화할 때 사용된 개시제는 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO, Seiki Chemical Co.)를, 촉진제는 cobalt naphthenate를 사용하였다.

2.2. 공중합체 합성

실록산을 함유하는 공중합체는 Figure 1에 나타난 것처럼 diol과 diacid를 중합하여 제조하였다. Diol : diacid의 반응 몰비는 0.6 : 0.5로 하였으며 diol중 EG와 PDMS의 상대적 몰비를 변화시켜서

PDMS가 반응물 전체 무게의 5, 10, 15 wt %가 되도록 조절하였다. 또한, diacid중 MA : PA의 몰비는 2 : 1로 하였다.

증류장치와 교반기가 부착된 150 mL 반응조에 반응물인 EG, MA, PA를 넣고, 촉매인 p-toluene sulfonic acid를 전체 반응물의 0.5 wt %만큼 넣은 뒤 질소기류를 주입시켜 공기를 차단하고 165 °C에서 교반하여 반응시켰다. 이후 급격한 온도 증가로 인해 EG가 반응하기 전에 증발되는 것을 막기 위해서 반응온도인 180 °C까지 1시간 동안 천천히 승온시켰으며, 다시 3시간 동안 반응시킨 후 1단계 반응을 종결시켰다. 그리고 100 °C까지 냉각시킨 후에 PDMS와 나머지 EG를 투입하고 165 °C에서 일차로 2시간 동안 반응시킨 후 180 °C까지 승온시켜 다시 1시간 30분 동안 반응시킨 후 종결하였다. 에스테르 반응중에 발생한 물은 반응조에 부착된 증류장치를 통해서 반응계 외부로 분리하였다.

2.3. 공중합체의 구조 분석 및 분자량 측정

합성된 공중합체의 구조 분석은 FT-IR(Bio-Rad FTS 6000 FT IR)과 ¹H-NMR(AC 200 NMR spectrometer)을 사용하였다. ¹H-NMR 분석시 PDMS 피크가 TMS 피크 부근에서 나오므로 TMS를 함유하지 않은 CDCl₃(Chloroform D)에 녹여 측정하였다.

공중합체의 분자량은 GPC(gel permeation chromatography, Waters 510)를 이용하여 측정하였다. 이동상은 THF를 사용하였고, 유속은 1 mL/min, 칼럼의 온도는 40 °C, 표준물질은 polystyrene을 사용하였다.

2.4. 불포화 폴리에스테르(UPE)수지/공중합체 블렌드의 제조 및 경화

UPE 수지와 정해진 양의 공중합체를 35 °C에서 3시간 동안 혼합한 후, 개시제인 MEKPO와 촉진제인 cobalt naphthenate를 혼합수지에 대해 각각 0.3 wt %씩 투입하여 10분 동안 교반시켰으며, 진공펌프를 이용하여 교반시 생긴 기포를 제거하였다. 혼합물을 테프론 테이이 붙여진 mold에 casting한 후 40 °C에서 24시간 동안 1차 경화시켰고, 다시 80 °C로 승온시켜 24시간 동안 후경화시켰다.

2.5. 동적접촉각측정

공중합체를 첨가하여 경화시킨 UPE수지 표면의 젖음성을 Wilhelmy원리를 이용한 동적접촉각을 측정함으로써 조사하였다 [12]. Figure 2에 동적접촉각 측정법의 기본원리를 도식적으로 나타내었다. 즉, 시편의 바닥이 액체표면과 접촉할 때 힘(F)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F = P \gamma_L \cos \theta \tag{1}$$

여기서, P는 시편의 둘레길이이며, γ_L 은 표준액체의 표면장력이고, θ 는 접촉각을 나타낸다. Young's equation은 다음과 같이 쓸 수 있다[13].

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} = F/P \tag{2}$$

여기서, γ_S 는 시편의 표면에너지, γ_{SL} 은 시편과 표준액체의 계면장력을 나타낸다. 따라서, γ_L 값을 안다면 P와 F를 측정함으로써 접촉각을 계산할 수 있다.

동적접촉각 측정에 사용된 시편은 길이 약 50 mm, 직경 약 5 mm정도 크기의 알루미늄 막대를 UPE 수지 배합물에 살짝 dipping한 후 경화시켜 준비하였다. 표준액체는 증류수를 사용하였으며, 시편을 증류수에서 약 5 mm 높이에서 10 mm/min의 속도로 증류수에 담갔다 바로 꺼내면서 소요된 힘을 Cahn315 DCA를 이용하여 측정함으로써 advancing 접촉각과 receding 접촉각을

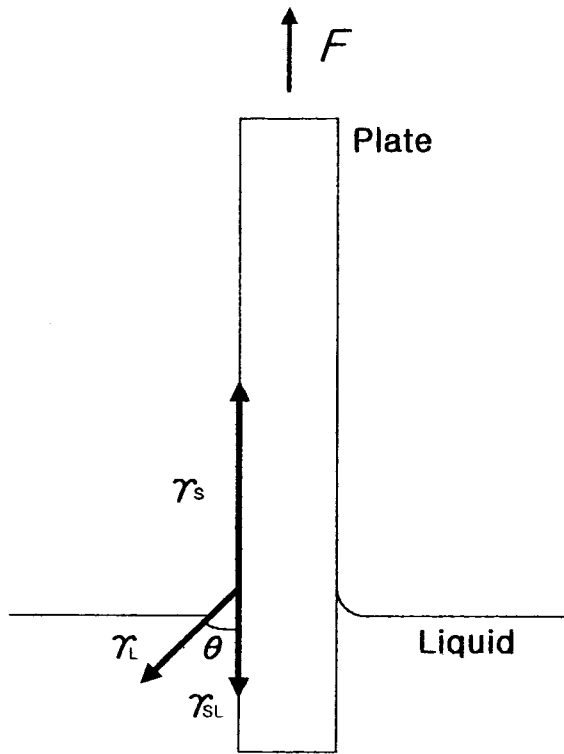


Figure 2. Principle of dynamic contact angle measurement (Wilhelmy method).

각각 구하였다.

2.6. 점착테이프의 Peel 강도 측정

공중합체가 첨가된 UPE수지 표면의 부착력의 변화를 알아보기 위하여 감압점착테이프 (pressure sensitive adhesive tape)을 약 30 × 150 mm 크기의 UPE 수지표면에 롤러를 사용하여 일정한 힘으로 부착시켰다. 준비된 시편을 24시간 동안 데시케이터에서 보관한 후 UTM (United STM-10E)을 이용하여 상온에서 30 mm/min의 크로스헤드 속도로 180° peel 강도를 구하였다.

2.7. 표면화학조성 분석

시편 표면의 화학조성을 얻기 위해서 ESCA(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 측정에 사용된 기기는 AIKα X-ray source를 사용한 SSI(Surface Science Instrument 2803-S)이며, X-ray gun은 12 kV와 20 mA에서 사용되었고, 이때 analyzer chamber 압력은 10⁻¹⁰ torr로 유지하였다. Photoelectron take-off angle은 15°, 35°, 60° 등으로 변화시킴으로써 표면층의 깊이에 따른 화학조성의 변화를 조사하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공중합체의 합성 및 구조

공중합체 합성에 있어 한꺼번에 모든 반응물을 투입하였을 경우 PDMS와 다른 반응물과의 용해도 차이로 인한 층분리가 생기게 되어 PDMS가 효과적으로 중합반응에 참여하지 못하였기 때문에 중합반응을 2단계로 진행시켰다 (Figure 1). 즉, 반응물중 EG의 용해도 파라미터가 14.6 (cal/cm³)^{1/2}, MA의 용해도 파라미터가 13.6 (cal/cm³)^{1/2}인데 반해 PDMS의 용해도 파라미터가 7.5 (cal/cm³)^{1/2}

로 큰 차이가 나서 혼합이 안되었지만, 1단계 반응으로부터 얻어진 올리고머의 용해도 파라미터 값이 7.9 (cal/cm³)^{1/2}가 되어 PDMS의 용해도 파라미터와 비슷해지기 때문에 2단계에서 PDMS를 첨가하면 혼합이 잘 되어 반응을 효과적으로 진행시킬 수 있었다. 합성된 공중합체는 반응물에 있어 PDMS의 조성에 따라 각각 Copoly-5, Copoly-10, Copoly-15로 나타내었으며, GPC로 측정된 이들 공중합체의 분자량은 각각 1100, 1200, 1000으로 거의 같은 분자량을 갖는 것을 볼 수 있었다.

공중합체 합성에 사용된 PDMS의 ¹H-NMR spectrum을 관찰한 결과 Si-CH₃의 피이크는 0.19 ppm에서 Si-CH₂-CH₂의 피이크는 0.63 ppm에서, Si-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-OH의 피이크는 1.45 ppm에서, 그리고 CH₂-CH₂-OH의 피이크는 1.78 ppm에서, CH₂-OH의 피이크는 3.55 ppm에서, CH₂-OH의 피이크는 2.69 ppm에서 나타났으며, 피이크의 면적비는 2:6:2:2:1로 나타나, PDMS의 말단 구조가 HO-(CH₂)₆-Si-로 이루어져 있음을 확인하였다. 합성된 공중합체중 Copoly-10에 대한 ¹H-NMR spectrum을 관찰한 결과, UPE 블럭중 PA의 피이크가 7.8, 7.6 ppm에서, MA의 피이크는 6.9, 6.4 ppm에서, EG의 피이크는 4.5, 3.8 ppm에서 각각 다중 피이크로 나타났으며, 0.1에서 1.78 ppm사이에서는 순수한 PDMS에서 나타났던 특성 피이크가 그대로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 측정된 MA:PA의 피이크면적비가 9:10으로 MA와 PA를 몰비로 2:1로 투입한 이론적인 피이크 면적비인 1:1과 비슷하게 나타났다.

합성된 공중합체의 FT-IR spectrum을 관찰한 결과 PDMS의 특성 피이크인 Si-O-Si의 stretching에 기인하는 피이크가 1010~1110 cm⁻¹부근에서, -Si(CH₃)₂의 CH₃의 rocking에 의한 피이크가 800 cm⁻¹ 부근에서, MA의 -C=C-에 기인하는 피이크가 1640 cm⁻¹ 부근에서 약하게 나타났으며, 3340 cm⁻¹에서 나타나는 PDMS의 하이드록시 특성 피이크가 사라지고 에스테르 결합의 특성 피이크가 1730 cm⁻¹부근에서 나타났다. 이로부터 UPE와 PDMS블럭으로 이루어진 공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 동적접촉각 변화

표준액체로 물을 사용하여 일정한 속도로 담갔다 꺼내었다 하는 과정에서 측정된 advancing 접촉각과 receding 접촉각의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 공중합체의 첨가량이 증가되고, 공중합체 내의 PDMS함량이 증가됨에 따라 두 접촉각이 모두 증가하였다. 이와같은 접촉각의 증가는 공중합체가 첨가됨에 따라 UPE수지의 표면이 점차 소수성으로 변한다는 것을 나타낸다. 한편, receding 접촉각은 시편표면이 물에 젖어있는 상태에서 측정된 값이기 때문에 advancing 접촉각보다 작은 값을 보이며, 또한 표면이 소수성으로 변함에 따라 advancing 접촉각에 비해 더 민감하게 변화하게 된다. Figure 4로부터 advancing 접촉각과 receding 접촉각의 차이가 감소되는 것을 볼 수 있으며, 이로부터 공중합체가 첨가됨으로써 표면이 소수성으로 개질되었다는 것을 다시 확인할 수 있다. 이는 공중합체를 첨가한 UPE수지를 경화시키는 과정에서 낮은 표면에너지를 갖는 실록산 세그먼트가 공기쪽으로 배향됨으로써, 최종 경화물의 표면이 상당부분 실록산 세그먼트로 이루어지게 된 것을 나타낸다. 이러한 표면개질효과는 블렌드에서 공중합체의 첨가량이 증가될수록 크게 나타나며, 첨가량이 동일한 경우에는 공중합체 내의 PDMS 조성이 클수록 증가하는 것을 볼 수 있다.

3.3. 점착테이프의 부착력 변화

공중합체 첨가에 따른 UPE수지 표면의 유기물질에 대한 젖음성 변화를 알아보기 위하여 점착테이프에 대한 부착력을 조사하였다. 점착테이프를 경화된 UPE 표면에 일정한 압력으로 부착시킨 후

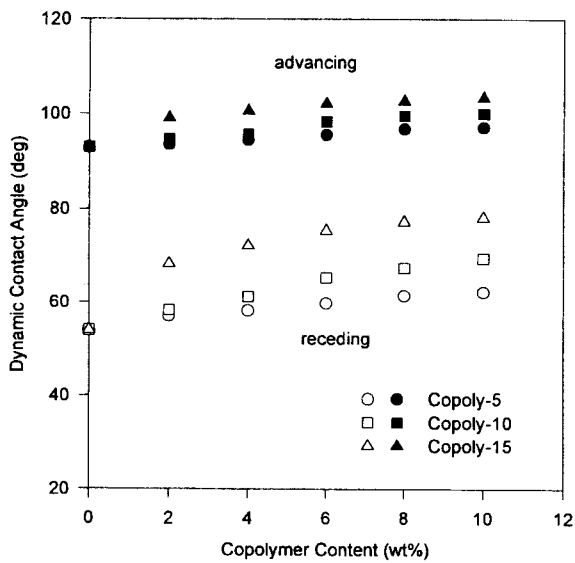


Figure 3. Variation of dynamic contact angles for UPE/copolymer blend dipping into and out of water with copolymer content.

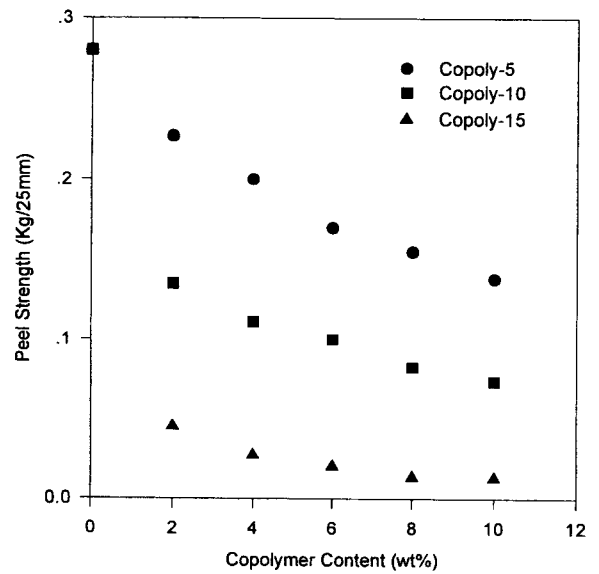


Figure 5. Variation of peel strength of pressure sensitive adhesive tape affixed to UPE/copolymer blend with copolymer content.

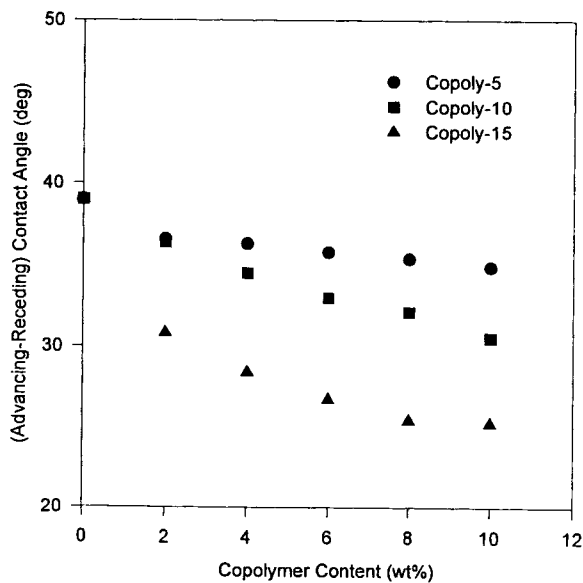


Figure 4. Variation of (advancing contact angle-receding contact angle) with copolymer content.

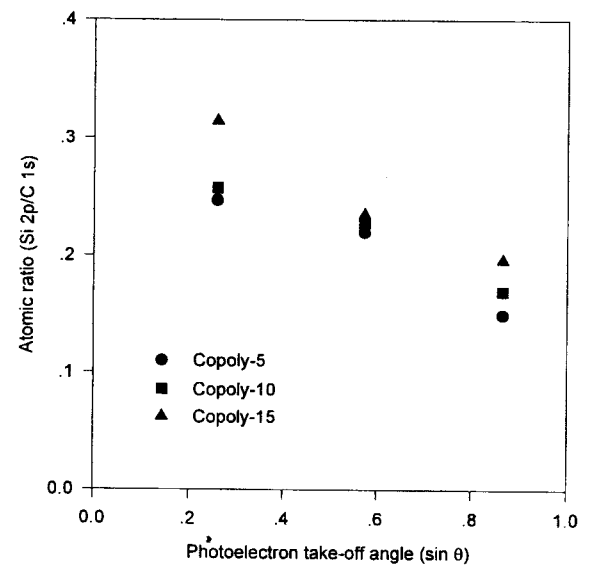


Figure 6. Variation of atomic ratio of Si_{2p} to C_{1s} for UPE/copolymer blend with photoelectron take-off angle (sin θ). Copolymer content: 2 wt %.

이를 180°로 떼어내는 데 필요한 peel 강도를 측정하여 이 결과를 Figure 5에 나타내었다. 점착테이프의 180° peel 강도는 공중합체의 첨가량이 증가될수록 감소하며, 첨가된 공중합체량이 동일한 경우에는 공중합체 내에 PDMS 함량이 증가될수록 더욱 현저하게 감소되는 것을 관찰 할 수 있었다. 공중합체가 첨가된 UPE수지의 표면에서 점착테이프에 대한 부착력이 감소하는 것은 공중합체가 첨가됨으로써 UPE수지의 표면이 점착제와 같은 유기물질에 대하여 반발력이 증가하게 되었다는 것을 의미한다. 즉, 실록산 세그먼트를 함유한 공중합체가 UPE수지와 혼합되면, 공중합체내에서 상 분리된 실록산 세그먼트는 공기쪽 표면으로 배향되어 혼합물의 표면층에 주로 분포하게 된다고 생각한다. 이와 같이 최종 경화물의 표면에 실록산 세그먼트가 존재하게 되면 표면에너지가 저하되

고, 따라서 유기물질에 대한 젖음성이 작아지게 된다고 생각할 수 있다.

3.4. 표면의 화학조성

실록산 세그먼트를 함유한 공중합체의 첨가가 UPE의 표면에너지를 저하시킨다는 것은 실록산 세그먼트가 표면에 분포되기 때문이라고 생각되었기 때문에 이를 확인하기 위하여 표면층의 화학분석을 행하였다. Figure 6에 합성된 각 공중합체의 조성이 2 wt % 인 UPE수지의 표면을 ESCA로 분석하여 얻은 표면층의 화학조성을 take-off angle에 따른 Si_{2p}/C_{1s}로써 나타내었다. 여기서, take-off angle이 작을수록 표면에 가까운 층의 원소성분을 알 수 있으

며, take-off angle이 15°인 경우 약 30 Å 깊이에 해당되는 표면층의 원소성분을 알 수 있게 된다. 측정된 모든 경우 Si_{2s}/C_{1s}비는 take-off angle이 작을수록 즉, 공기에 가까운 표면일수록 증가되는 것을 볼 수 있으며, 이는 실리콘 원소가 시편내에 전체적으로 균일하게 분포되어 있지 않고 표면에 주로 분포하고 있다는 것을 나타낸다. 또한, 합성된 공중합체내의 PDMS 함량이 클수록 take-off angle이 15°일 때의 Si_{2s}/C_{1s}값이 더욱 커지는 것으로 미루어 낮은 에너지를 갖는 표면층의 형성이 공중합체내의 PDMS함량이 클수록 더욱 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 이로부터, 공중합체가 첨가된 UPE수지에 있어 표면에너지가 낮은 실록산 세그먼트가 공기 쪽 표면으로 배향됨으로써 표면에 실록산 세그먼트의 함량이 증가되는 것을 알 수 있다. 또한, 접촉각실험, 점착테이프에 대한 부착력 실험 및 원소분석결과로부터 공중합체내의 PDMS 함량이 클수록 표면개질효과가 더욱 현저하게 일어나는 것은 공중합체내의 실록산 함량이 클수록 실록산 세그먼트의 상분리가 더 잘 일어날 수 있기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

PDMS 블록 및 불포화기를 함유한 에스테르 블록으로 이루어진 공중합체의 첨가가 UPE수지의 표면물성을 효과적으로 개질할 수 있음을 알았다. 즉, 합성한 실록산-에스테르 공중합체가 첨가된 UPE수지의 표면은 물 및 점착제와 같은 유기물질에 대한 반발성질이 증가되었으며, 원소분석결과 실록산의 함량이 표면에 가까워질수록 증가되었다. 이로부터 개질된 UPE수지의 표면에너지는 상분리된 실록산 세그먼트가 표면층에 주로 분포하게 됨으로 인하여 낮아졌음을 알 수 있었다. 또한, 블렌드시 공중합체의 첨가량을 증가시키기 보다 공중합체 내의 PDMS함량을 증가시킴으로써 더 높은 표면개질효과를 얻을 수 있음을 알았다.

감 사

본 연구에 참여한 정용주는 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. G. Lubin, "Handbook of Fiberglass and Advanced Plastics Composites," Van Nostrand Reinhold, New York (1969).
2. I. Yilgor and J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 1(1988).
3. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surfaces," John Wiley & Sons, New York (1994).
4. P. F. Bruins, "Silicone Technology," Wiley, New York (1970).
5. Y. Chujo, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 1907 (1989).
6. M. M. Gorelova, A. J. Pertsin, I. O. Volkov, L. V. Filimonova, L. I. Makarova, and A. A. Zhdanov, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **57**, 227(1995).
7. J. E. McGrath, D. W. Dwight, J. S. Riffle, T. F. Davison, D. C. Webster, and R. Visvanathan, *Polym. Prepr.*, **20**, 528 (1979).
8. I. Yilgor, P. Warren, J. R. Steckle, E. Yilgor, G. Freelin, and J. Riffle, *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **27**, 3673 (1989).
9. N. M. Patel, D. W. Dwight, J. L. Hedrick, D. C. Webster and J. E. McGrath, *Macromolecule*, **21**, 2689(1988).
10. T. Kasemura, C. Komatu, H. Nishihara, S. Takahashi, Y. Oshibe, H. Ohmura, and T. Yamamoto, *J. Adhesion.*, **47**, 17 (1994).
11. T. Kasemura, S. Takahashi, K. Nishihara, and C. Komatu, *Polymer*, **34**, 3416(1993).
12. J. D. Andrade, L. M. Smith and D. E. Gregonis, "Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers," Vol. 1, Surface Chemistry and Physics, J. D. Andrade, Ed., Plenum Press, New York (1985).
13. T. Young, *Phil. Trans.*, **95**, 82(1805).