

Phosphine oxide와 불소를 함유하는 폴리이미드의 접착성 연구

정 광 운 · 명 범 영 · 조 영 준 · 최 익 준 · 윤 태 호

Adhesive Property of Novel Polyimides Containing Fluorine and Phosphine Oxide

K. U. Jeong, B. Y. Myung, Y. J. Cho, I. J. Choi, and T. H. Yoon

요 약

Phosphine oxide와 불소를 함유하는 단량체(bis(3-aminophenyl) 3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl phosphine oxide (mDA6FPPO))를 Grignard 반응에 의하여 합성한 다음, 이를 PMDA, 6FDA, BTDA 또는 ODPa와 함께 폴리이미드 합성에 사용하였다. 폴리이미드는 폴리amic산을 합성한 후 이를 이미드화시키는 방법을 사용하였으며, FT-IR, NMR, DSC 및 점도측정기를 이용하여 분석하였다. 또한 T-peel 시험으로 접착강도를 측정하였다. Phosphine oxide를 함유하는 bis(3-aminophenyl) phenyl phosphine oxide (mDAPPO) 및 상용의 3,3'-diamino diphenyl sulfone (mDDS)로부터 합성된 폴리이미드와 비교하였다. 본 연구에서 합성된 mDA6FPPO를 사용하여 만들어진 폴리이미드는 높은 T_g , 우수한 용해도 및 접착성을 보였다.

ABSTRACT

A novel diamine monomer, containing fluorine and phosphine oxide, bis(3-aminophenyl) 3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl phosphine oxide (mDA6FPPO), was prepared via Grignard reaction, and utilized to prepare polyimides with dianhydrides such as PMDA, 6FDA, BTDA or ODPa, by the conventional two-step route; preparation of poly(amic acid), followed by solution imidization. The polyimides were characterized by FT-IR, NMR, DSC and DMA, with intrinsic viscosity, and adhesive properties were also evaluated. A phosphine oxide containing monomer, bis(3-aminophenyl) phenyl phosphine oxide (mDAPPO) and a commercial 3,3'-diamino diphenyl sulfone (mDDS) were also used for comparison. The polyimides with mDA6FPPO exhibited high T_g , excellent solubility, and good adhesive properties.

• 2000년 7월 9일 접수(received), 2000년 8월 18일 채택(accepted)

• 광주과학기술원 신소재공학과(Department of Materials Science and Engineering, Kwangju Institute of Science and Technology).

1. 서론

폴리이미드는 우수한 물성, 접착성 및 열적/화학적/치수 안정성으로 인하여 우주항공 분야에서 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 폴리이미드의 우수한 전기적 특성으로 인하여 전자 패키징용 재료로 사용이 점차 증가하고 있다.^[1] 전자 패키징 재료에서 재료의 유전상수는 반도체 칩의 성능을 좌우하는 매우 중요한 요소로, 전자제품의 소형화, 경량화를 위하여 필수적인 요소이다.^[2] 따라서 우수한 물성을 지닌 폴리이미드의 유전상수를 낮추고자 많은 연구가 있었으며, 그중에서 불소를 함유하는 단량체의 사용, 작은 기포를 이용한 나노폼, 무기/유기 복합재료의 연구가 많은 진전을 보였다.^[3-7] 또한 최근에는 poly(silsesquioxane)를 사용하는 연구가 진행되고 있는 것으로 알려지고 있다.^[8-9]

1972년에 불소를 함유한 폴리이미드가 합성된 이래 불소를 함유하는 diamine 및 dianhydride가 소개되었으며,^[10] 이를 이용한 폴리이미드는 낮은 흡습률, 굴절률, 유전을 및 우수한 용해도를 가지는 것으로 보고되고 있다.^[3,11] 그러나 불소를 함유하는 폴리이미드는 이러한 우수한 특성에도 불구하고 접착력 및 기계적 물성이 낮아지며, 열팽창계수가 증가한다는 단점을 가지고 있어 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 폴리이미드의 접착력 향상을 위하여 실란과 같은 접착성 향상제가 사용하고 있으나, 실란의 사용은 또 다른 문제점을 유발시키고 있는 것으로 알려져 있다. 최근의 논문에 의하면 phosphine oxide를 함유하는 폴리이미드 및 폴리실폰이 우수한 접착력을 가지는 것으로 보고되고 있으며, 더더욱 phosphine oxide의 사용은 고분자의 난연성 및 상용성을 향상시키는 것으로 알려지고 있다.^[12-14]

따라서 본 연구에서는 phosphine oxide와 불소를 함께 함유하는 단량체를 폴리이미드의 합성에 사용하여 불소에 의한 낮은 유전상수, 우수한 용해도를, 그리고 phosphine oxide에 의한 우수한 접착성 및 난연성을 함께 가지는 폴리이미드를 얻고자 하였다. 또한 이들 특성을 phosphine oxide만을 함유하는 bis(3-aminophenyl) phenyl phosphine oxide (mDAPPO) 및 상용 3,3'-diamino diphenyl sulfone (mDDS)로부터 합성된 폴리이미드와 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료

합성에 사용된 용매로 N-methylpyrrolidine (NMP) and 1,2-dichlorobenzene(o-DCB)은 Fisher사로부터 구매하여 P₂O₅를 사용하여 tetrahydrofuran(THF, Aldrich)은 칼슘 하이드라이드를 사용하여 정제 후 사용하였다. 하지만 N,N-dimethylacetamide(DMAc), tetrachloroethane(TCE), 톨루엔, 무수에틸알코올, 클로로포름 등은 정제 없이 사용하였다.

불소와 phosphine oxide를 함유하는 단량체 (bis(3-aminophenyl) 3,5-bis(trifluoromethyl) phenyl phosphine oxide (mDA6FPPO))는 Grignard 반응에 의하여 합성되었다.^[15] 이에 반하여 phosphine oxide만을 함유하는 단량체 (bis(3-aminophenyl) phenyl phosphine oxide (mDAPPO))는 문헌에 발표된 방법에 따라 합성하여 사용하였다.^[16] 또 다른 비교시료로 상용의 3,3'-diamino diphenyl sulfone (mDDS)를 Aldrich사로부터 구입하여 재결정법으로 정제한 후 사용하였다. 폴리이미드의 합성에 사용된 pyromellitic dianhydride(PMDA), 3,3,4,4-benzophenone tetracarboxylic dianhydride(BTDA), 5,5-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl) ethylidene]-bis-1,3-isobenzofuranedione(6FDA), 4,4-oxydiphthalic dianhydride(ODPA) 등은 Chriskev사로부터 구매하여 정제 없이 사용하였다. 또한 폴리이미드의 분자량 조절을 위하여 사용되는 phthalic anhydride(PA)는 Aldrich사로부터 구매하여 승화법으로 정제하여 사용하였다. 접착력 측정을 위하여 Cr/실란이 코팅된 것과 코팅되지 않은 구리 호일(0.035 mm)을 일진으로부터 제공받아 사용하였다.

2.2 폴리이미드의 합성 및 분석

본 연구에서 사용된 폴리이미드는 1차로 폴리아믹산을 합성한 후 이를 이미드화시키는 2단계 반응법을 사용하였다(Figure 1). 폴리이미드의 분자량은 20,000 g/mol로 phthalic anhydride(PA)를 첨가하여 조절하였으며, 폴리아믹산은 diamine

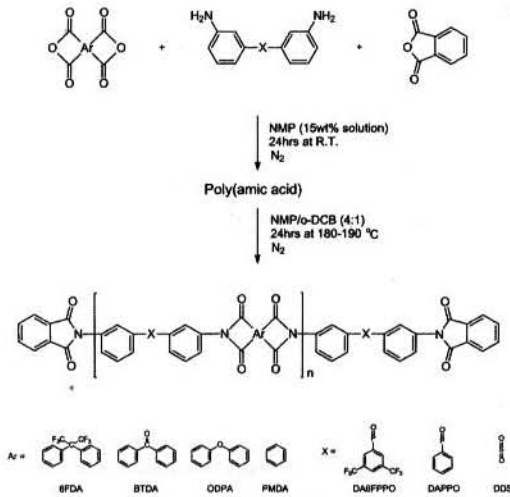


Figure 1. Synthesis of polyimide via two step route.

단량체를 NMP에 용해시킨 후 PA 및 dianhydride를 넣고 상온에서 24시간 반응시켰으며, 용매 대비 생성된 고분자의 비율이 15% 정도가 되도록 하였다. 용매를 이용한 이미드화 반응은 o-DCB을 약 20 v/v%로 첨가한 후 180-190°C, 질소 분위기하에서 24시간 동안 실시하였다. 합성된 폴리이미드는 상온으로 냉각시킨 후 물/메틸알코올에 침전시켜 분말형태의 고분자를 얻는다. 이렇게 얻어진 폴리이미드는 FT-IR(IR 2000, Perkin Elmer) 및 FT-NMR(300 MHz, JEOL)로 분자구조를 분석하고, 열분석, 점도측정을 실시하였다. 폴리이미드의 용해도는 폴리이미드 필름 조각을 용매에(약 10% 용액) 24시간 담근 후 용해 정도를 측정하여 분석하였으며, 고유점도는 Cannon Ubbelohde 점도계를 이용하여 25°C에서 NMP로 측정하였다. 폴리이미드의 T_g 는 differential scanning calorimetry(DSC, TA-2910)를 이용하여, 그리고 열안정성은 thermogravimetric analyser(TGA, TA-2980)를 이용하여 공기 및 질소 분위기하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다. 또한 dynamic mechanical analyzer(DMA, TA-938)를 이용하여 10×5×0.05 mm 크기의 시편으로 T_g 를 측정하였다.

2.3 폴리이미드의 접착특성

폴리이미드의 접착특성은 두께가 0.035 mm 이고 크기가 250×250 mm이며, Cr/실란이 코팅된 구리호일 및 코팅되지 않은 구리호일을 사용하여 측정하였다. 크롬/실란이 코팅된 구리호일은 그대로 사용하였으나, 코팅되지 않은 구리호일은 황산용액에 20초간 예칭하여 사용하였다. T-peel 시편의 제조를 위하여 폴리이미드를 DMAc에 15%의 용액을 만든 후 이를 구리호일에 코팅하고 100°C에서 30분간 건조하는 공정을 여러 차례 반복하여 고분자 접착제의 두께가 0.01 mm 정도 되면 150°C에서 1시간 그리고 300°C에서 30분간 건조시켰다. 폴리이미드가 코팅된 구리호일 두 장을 사용하여 ASTM D-1876-95에 따라 T-peel 시편을 제조하였다. 시편은 상온에서 $T_g+20^\circ\text{C}$ 까지 7°C/min의 속도로 가열한 후 10.3 MPa의 압력을 가하고 다시 T_g+30 , T_g+50 또는 $T_g+70^\circ\text{C}$ 로 가열한 다음 10, 20 또는 30분간 기다린 후 상온으로 냉각시켰다. 이렇게 준비된 시편은 25.4×250 mm 크기로 잘라 만능재료시험기(Instron 5567)를 이용하여 분당 25.40mm 속도로 접착력을 측정하였다. 접착력은 시편의 중간 부분 150 mm로부터 측정하였으며, 최소 6개의 시편에서 얻어진 평균값을 사용하였다. 접착력 측정 후, 시편의 파단면을 SEM으로 분석하여 접착기구를 분석하고자 하였다.

3. 결과

3.1 폴리이미드의 구조분석

합성된 폴리이미드는 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{31}\text{P-NMR}$, $^{19}\text{F-NMR}$ 등을 사용하여 구조를 분석하였다. IR 분석에서 BTDA-mDA6FPPO 폴리이미드는 $1,782\text{ cm}^{-1}$ (C=O asymmetric stretching), $1,726\text{ cm}^{-1}$ (C=O symmetric stretching), 715 cm^{-1} (C=O banding)에서 카보닐 피크를 보였으며, $1,365\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-N 피크를 보였다. 하지만 $1,650\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나야 할 아마이드 카보닐 피크는 보이지 않았다(Figure 2). 따라서 본 연구에서 합성된 폴리이미드는 거의 완벽하게 이미드화된 것으로 판단된다. 그리

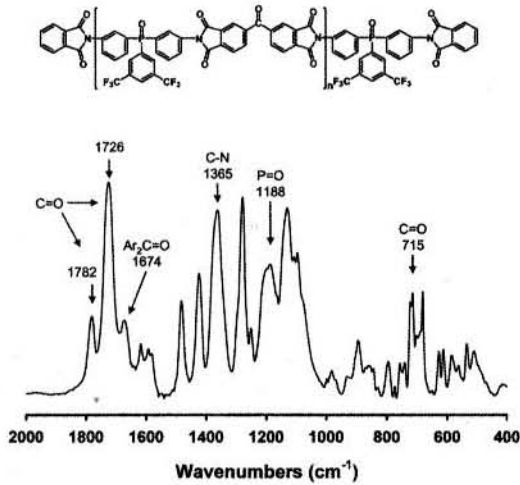


Figure 2. FT-IR of polyimide with BTDA and mDA6FPPO.

고 P=O 피크와 C-F 피크가 $1,188\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,300\sim 1,100\text{ cm}^{-1}$ 에서 하나의 피크로 각각 나타났다. BTDA-mDA6FPPO 폴리이미드의 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 분석에서 모든 피크들은 문헌에 나와 있는 고분자의 피크들과 잘 일치하였으며, $^{31}\text{P-NMR}$ (300.4 MHz, CDCl_3) 및 $^{19}\text{F-NMR}$ (282.65 MHz, CDCl_3) 분석에서도 단일 피크가 23.04 ppm 및 39.55 ppm에서 보였다(Figure 3). 따라서 phosphine

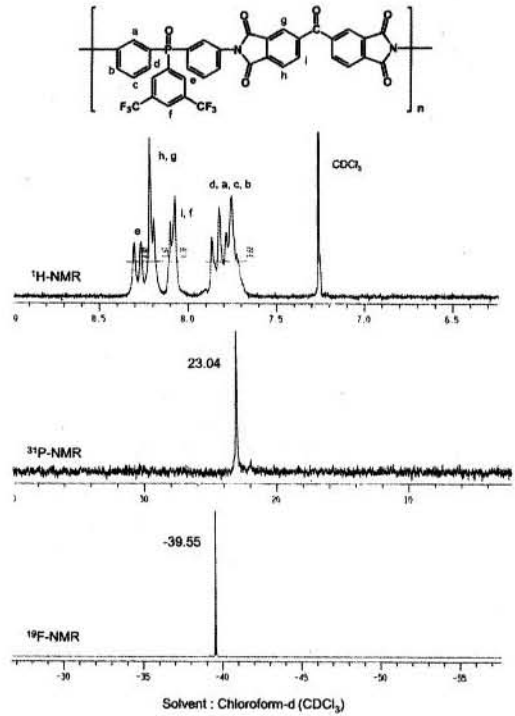


Figure 3. NMR of polyimide with BTDA and mDA6FPPO.

oxide와 불소 함유하는 폴리이미드가 합성된 것으로 판단된다.

Table 1. Solubility of polyimides

		NMP	DMAc	TCE	CHCl_3	THF	Toluene	Acetone
mDA6FPPO	6FDA	S	S	S	S	S	I	S
	BTDA	S	S	S	S	P	S	I
	ODPA	S	S	S	S	S	P	I
	PMDA	S	S	S	S	P	I	I
mDAPPO	6FDA	S	S	S	S	S	I	P
	BTDA	S	S	S	S	I	S	I
	ODPA	S	S	S	S	P	I	I
	PMDA	S	S	S	P	I	I	I
mDDS	6FDA	S	S	P	P	I	I	I
	BTDA	S	S	I	I	I	I	I
	ODPA	S	S	I	I	I	I	I
	PMDA	I	I	I	I	I	I	I

* at R.T. for 24 hours

* S : Soluble, P : Partially soluble, I : Insoluble

Table 2. Characteristics of polyimides

		$[\eta]^a$ (dl/g)	$T_g(^{\circ}\text{C})$		$T_d(^{\circ}\text{C})^d$		Residue(wt%) ^e	
			DSC ^b	DMA ^c	in Air	in N ₂	in Air	in N ₂
mDA6FPPO	ODPA	0.22	228	236	533	546	10	55
	BTDA	0.28	243	253	530	532	5	58
	6FDA	0.24	247	257	517	521	3	50
	PMDA	0.20	281	292	522	530	5	53
mDAPPO	ODPA	0.27	251	263	526	532	13	56
	BTDA	0.30	273	285	506	510	23	60
	6FDA	0.29	271	280	524	527	5	60
	PMDA	0.20	331	340	479	479	50	67
mDDS	ODPA	0.23	250	258	557	557	0	57
	BTDA	0.26	266	275	548	551	0	59
	6FDA	0.24	268	281	532	536	0	59

a : At 25°C in NMP, b : Second heat at 10°C/min in N₂, c : 5°C/min, resonance mode,

d : By TGA, 5 wt% loss, e : By TGA at 800°C

3.2 폴리이미드의 용해도 및 점도측정

합성된 phosphine oxide 및 불소를 함유하는 폴리이미드는 NMP, DMAc 뿐만 아니라 TCE, CHCl₃, THF, 톨루엔 그리고 아세톤에도 우수한 용해도를 보였다(Table 1). 하지만 phosphine oxide만을 함유하는 단량체로부터 합성된 폴리이미드는 THF, 톨루엔 및 아세톤에는 용해되지 않았다. 하지만 일반적인 폴리이미드보다는 우수한 용해도를 보였다. 이러한 우수한 용해도는 단량체가 가지는 phosphine oxide 및 불소 때문에 사료되며, 특히 phosphine oxide의 P=O는 용매와 강한 분자간력을 형성하기 때문에 용해도를 향상시키는 것으로 알려지고 있다.^[14] 본 연구에서 합성된 모든 폴리이미드가 NMP에 우수한 용해도를 보이기 때문에 폴리이미드의 고유점도를 NMP를 이용하여 25°C에서 측정하였다. mDA6FPPO를 사용한 폴리이미드의 고유점도는 0.20에서 0.28 dl/g으로 높은 값을 나타내었으며, 또한 mDAPPO 및 mDDS로부터 합성된 폴리이미드도 0.20-0.30 및 0.23-0.26 dl/g 정도의 고유점도를 보였다. 따라서 목표로 하였던 20,000 g/mol의 분자량을 얻은 것으로 판단된다(Table 2).

3.3 폴리이미드의 열특성

mDA6FPPO-PMDA로부터 합성된 폴리이미드는 281°C의 T_g 를 보였으며, 그 다음으로 247°C(mDA6FPPO-6FDA), 243°C(mDA6FPPO-BTDA) 및 228°C(mDA6FPPO-ODPA)를 보였다(Table 2). DMA로 측정된 T_g 는 DSC로 측정된 T_g 보다 다소 높은 값을 보였으나, 비슷한 경향을 보였다. 6FDA-mDAPPO 폴리이미드는 T_g 가 271°C로 6FDA-mDA6FPPO 폴리이미드의 247°C보다 다소 높은 값을 보였는데, 이는 mDA6FPPO의 불소로 인한 높은 자유부피 때문으로 사료된다. mDA6FPPO로부터 합성된 폴리이미드는 공기 분위기에서 500°C 정도까지 매우 안정하였으며, 800°C에서 3~10%(공기) 및 50~58%(질소)의 잔류량으로 우수한 열안정

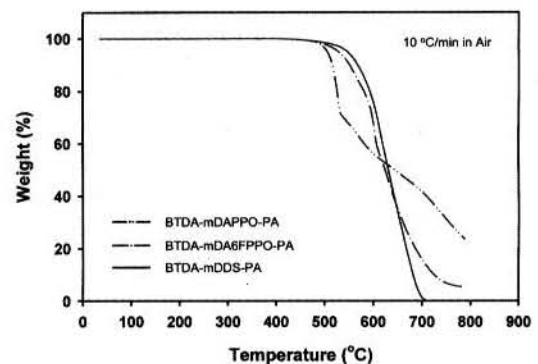


Figure 4. TGA of BTDA based polyimides.

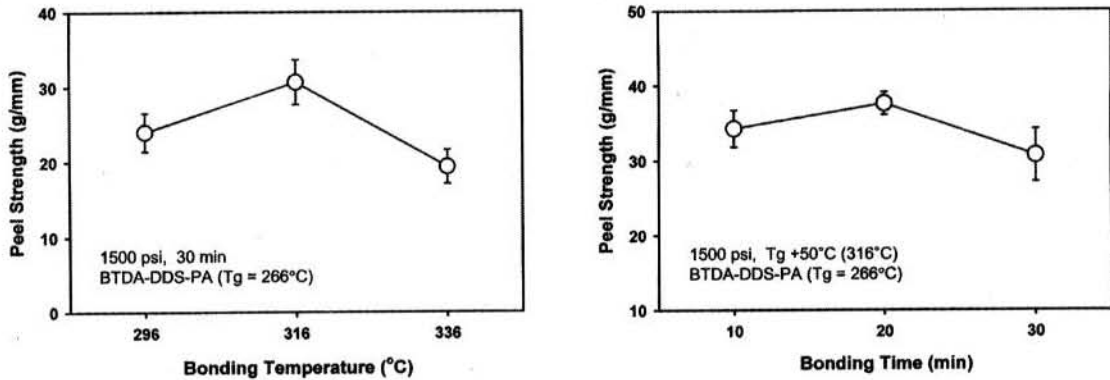


Figure 5: Effect of bonding temperature and time on the peel test strength of BTDA-mDDS polyimides.

성을 보였으며, mDA6FPPO로부터 합성된 폴리이미드의 열안정성은 mDAPPO로부터 합성된 폴리이미드보다는 낮았지만 mDDS로부터 합성된 폴리이미드보다는 우수하였다(Figure 4). 따라서 이들 폴리이미드의 우수한 열안정성은 단량체에 포함된 P=O 때문으로 사료된다.^[12]

3.4 폴리이미드의 접착특성

폴리이미드의 접착력은 T-peel시험(ASTM D-1876-95)으로 측정하였으며, T-peel 시험 시편의 접착층 두께는 0.02±0.002 mm로 조절하였다. BTDA-mDDS 폴리이미드를 사용하여 최적화한 접착조건은 10.3 MPa에서 $T_g+50^\circ\text{C}$ 및 20분이었으며(Figure 5), 이들 조건은 다른 폴리이미드의 접착력 시험에 사용되었다. 아무것도 코팅되지 않은 구리호일을 사용하여 측정된 접착력에서 6FDA-mDA6FPPO 폴리이미드(66 g/mm)는 6FDA-mDDS 폴리이미드(29 g/mm)에 비하여 높은 접착력을 보였지만, 6FDA-mDAPPO 폴리이미드(67 g/mm)와는 비슷한 접착력을 보였다(Figure 6). 하지만 Cr/실란이 코팅된 구리호일을 사용한 접착력 시험에서는 6FDA-mDAPPO 폴리이미드(115 g/mm)가 6FDA-mDA6FPPO 폴리이미드(96 g/mm)보다 다소 높은 접착력을 보였으며, 또한 6FDA-mDDS 폴리이미드(76 g/mm)와 비교하여 아주 높은 접착력을 보였다(Figure 6).

mDA6FPPO 및 mDAPPO를 이용한 폴리이미드의 우수한 접착력은 이들 단량체가 함유하는

phosphine oxide의 영향으로 사료되며, mDAPPO로부터의 폴리이미드가 mDA6FPPO로부터의 폴리이미드에 비하여 약간 높은 접착강도를 보이는 이유는 mDA6FPPO 내의 불소 때문으로 판단된다. 이러한 결과는 예상했던 결과이지만 mDA6FPPO 내의 불소에 의한 접착성 저하는 그리 크지 않았다. 하지만 코팅되지 않은 구리호일을 사용한 접착력 시험에서는 mDAPPO-6FDA 및 mDA6FPPO-6FDA 폴리이미드 모두 비슷한 접착력을 보였는데 이는 구리호일이 코팅되지 않아 접착력이 상대적으로 낮았기 때문에 불소에 의한 미세한 차이를 감지할 수 없었기 때문으로 사료된다. 또 다른 설명은 6FDA가 함유하고 있는 불소의 영향으로, 이 불소가 폴리이미드의 접착성 저하시켰기 때문이

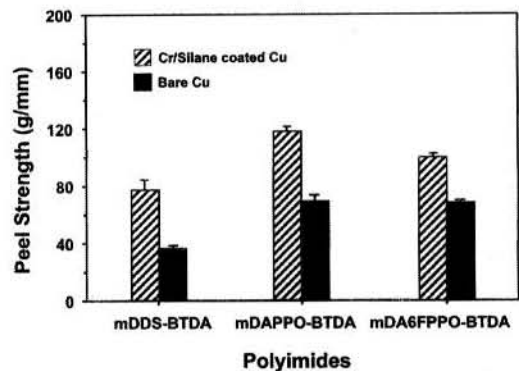


Figure 6. Adhesive properties of mDA6FPPO-BTDA polyimides.

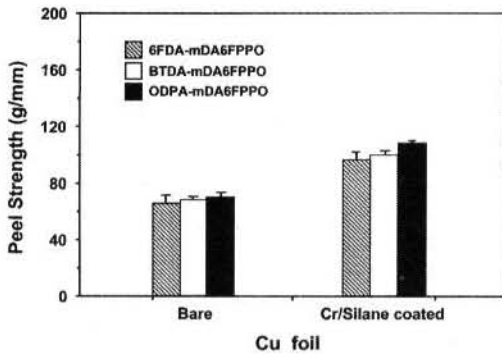


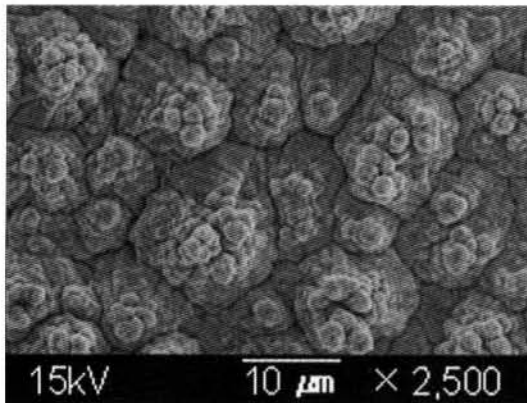
Figure 7. Comparison of peel strength from DA6FPPO-based polyimides.

아닌가 판단된다.

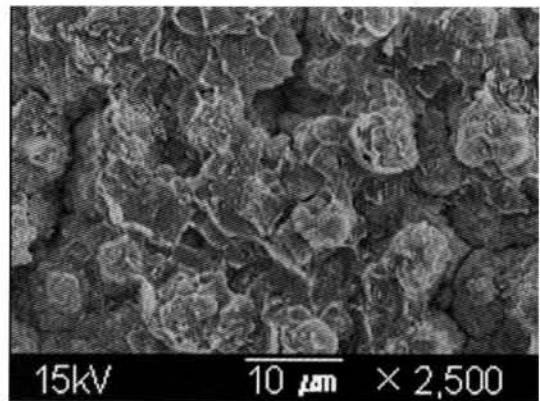
따라서 6FDA 대신 불소를 함유하지 않는 BTDA 및 ODA를 사용한 폴리이미드의 접착력 시험에서는 Figure 7에서 보는 바와 같이 ODA-mDA6FPPO 폴리이미드(108 g/mm)가 가장 높은 접착력을 보였으며, 그 다음으로 BTDA-mDA6FPPO(100 g/mm) 폴리이미드 그리고 6FDA-mDA6FPPO 폴리이미드였다(96 g/mm). 따라서 이 결과는 6FDA의 불소에 의한 접착력 저하를 잘 보여 주고 있다.

3.5 파단표면분석

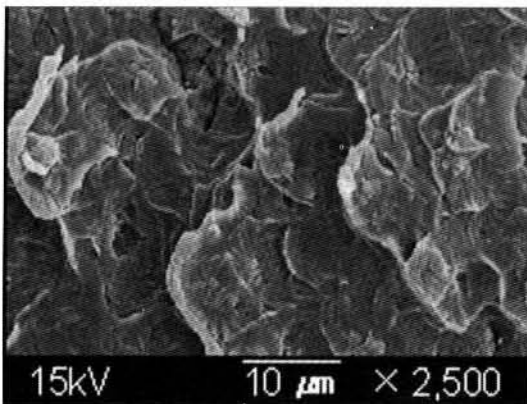
Cr/실란이 코팅된 구리호일을 사용한 T-peel



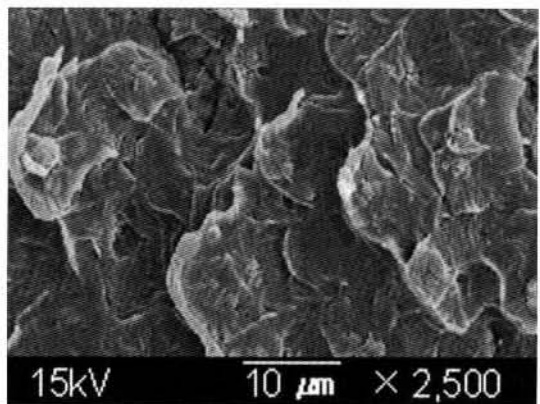
(a) As-received



(b) 6FDA-mDDS



(c) 6FDA-mDA6FPPO



(d) 6FDA-mDAPPO

Figure 8. Failure surface of T-peel test sample with Cr/silane coated Cu foil.

시편의 파단표면을 SEM으로 분석한 결과 6FDA-DA6FPPO 및 6FDA-DAPPO 폴리이미드가 사용된 시편에서는 표면이 95% 또는 80% 정도 폴리이미드로 덮여 있었다(Figure 8). 하지만 불소 및 phosphine oxide가 포함되지 않은 6FDA-mDDS 폴리이미드가 사용된 시편에서는 약 40% 정도가 접착제로 덮여 있었다. 이러한 결과는 접착력 측정에서 얻어진 결과와 잘 일치하며, phosphine oxide에 의한 접착력 향상 및 불소에 의한 접착력 저하를 아주 잘 설명하고 있다. 이에 반하여 코팅되지 않은 구리호일을 사용한 시편에서는 남아 있는 폴리이미드 접착제의 양은 아주 적었으며, 따라서 구리산화물에 의한 표면의 요철의 확인이 가능하였다. 이러한 결과는 낮은 접착력으로부터 예상된 결과이다. 6FDA-mDDS 폴리이미드가 사용된 시편에서 6FDA-DA6FPPO 및 6FDA-DAPPO 폴리이미드가 사용된 시편에 비하여 낮은 접착력에서 보듯이 남아 있는 접착제가 적었다. 또한 남아 있는 접착제의 양은 6FDA-DA6FPPO 및 6FDA-DAPPO 폴리이미드가 사용된 시편에서 모두 비슷하였으며, 이 또한 접착력 측정 결과와 아주 잘 일치하고 있다. 따라서 DA6FPPO 및 DAPPO를 사용하여 합성된 폴리이미드의 우수한 접착력은 이들 단량체 내의 phosphine oxide 때문으로 사료된다.

4. 결론

1. mDA6FPPO와 PMDA, 6FDA, BTDA 또는 ODPa로부터 합성된 폴리이미드는 높은 T_g (228-281°C) 및 우수한 열안정성 및 용해도를 보였다.
2. BTDA-mDDS 폴리이미드를 사용하여 최적화된 접착조건은 T_g+50 (316°C), 10.3MPa, 20분이었다.
3. mDA6FPPO-6FDA 폴리이미드는 Cr/실란이 코팅된 구리호일을 이용한 접착력 측정에서 우수한 접착력을 보였으나, mDAPPO-6FDA 폴리이미드보다는 낮았으며, mDDS-6FDA 폴리이미드보다는 높았다.
4. Cr/실란이 코팅된 구리호일과 6FDA-DAPPO 및 6FDA-DA6FPPO 폴리이미드를 사용한 접착 시편의 대부분 폴리이미드 접착제 내에서의 파단을 보였으나, 6FDA-mDDS 폴리이미드로부터 제조된 시편은 약 40% 정도만이 접착제 내에서 파단이 일어났다.

감사의 글

본 연구는 두뇌한국21에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. Ghosh, M. K. and Mittal, K. L., Eds., *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996.
2. Feger, C. and Franke, H., in *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Ghosh, M. K. and Mittal, K. L., Eds., Marcel Dekker, New York, 1996, 759.
3. Sasaki, S. and Nish, S., in *Polyimides: Fundamentals and Applications*, Ghosh, M. K. and Mittal, K. L., Eds., Marcel Dekker, New York, 1996, 71.
4. Matsuura, T., Hasuda, Y., Nishi S., and Yamada, N., *Macromolecules*, 1991, 24, 5001.
5. Brink, M. H. Bandom, D. K. Wilkes, G. L. and McGrath, J. E., *Polymer*, 1994, 35, 23, 5018.
6. Lakshmanan, P., Srinivas, S. Wilkes, G. L. and McGrath, J. E., *Polym. Prep.*, 1995, 36(1), 264.
7. Carter, K. R., Dipietro, R., Sanchez, M. I. Russel, T. P., Lakshmanan, P. and McGrath, J. E., *Chem. Mater*, 1997, 9, 105.
8. Hedric, J. L., Cha, H. J., Miller, R. D., Yoon, D. Y, Brown, H. R., Srinivasan, S., Di Pietro, Cook, R. F., Hummel, J. P., Klaus, D. P., Liniger, E. G. and Simonyi, E. E., *Macromolecules*, 1997, 30, 8512.
9. Kim, S. M., Yoon, D. Y., C. Nguyen, Han, J., Jaffe, R. L., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, 511, 69.
10. Critchley, J. P. Grattan, P. A., Whitte, M. A.,

- and Pippet, J. S., *J. Polymer Sci., Part A-1*, 1972, 10, 1789.
11. Moy, T. M., DePorter, C. D. and McGrath, J. E., *Polymer*, 1993, 34, 819.
 12. Lee, Y. L., Gunger, A., Yoon, T. H. and McGrath, J. E., *J. Adhesion*, 1995, 55, 167.
 13. Park, Y. R., Yoon, T. H., Yuck, J. I., and Lee, S. G., *Polymer (Korea)*, 1998, 22(6), 901.
 14. Wang, S., Ji, Q., Tchatchoua, C. N., Shultz, A. R. and McGrath, J. E., *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Physics*, 1999, 37, 1849.
 15. Jeong, K. U., Kim, J. J. and Yoon, T. H., *Polymer* (submitted).
 16. Martinez-Nunez, M. F., Sekharipuram, V. N. and McGrath, J. E., *ACS Polymer Preprints*, 1994, 35, 709.