

양이온 개시제 함량이 2관능성 에폭시 수지의 Electron-beam 경화에 미치는 효과

박수진* · 허건영 · 이재락 · 서동학[†]

한국화학연구원 화학소재연구부

[†]한양대학교 화학공학과

(2003. 12. 26 접수)

Effect of Cationic Initiator Content on Electron-beam Curing of Difunctional Epoxy Resin

Soo-Jin Park*, Gun-Young Heo, Jae-Rock Lee, and Dong Hack Suh[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received December 26, 2003)

요 약. 본 연구에서는 이관능성 에폭시 수지의 전자선 (EB) 경화에 양이온 개시제 함량이 미치는 영향을 근적외선 분광기 (NIRS), 열중량 분석기 (TGA), 그리고 임계응력 인자 (K_{IC})를 사용하여 고찰하였다. 개시제로서 benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH)을 사용하였으며, 함량은 0.5, 1, 2, 그리고 3 phr로 변화시켰다. NIRS 측정에 의해 BQH의 함량이 증가할수록 EB 경화된 에폭시 수지의 수산화기가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 열안정성과 K_{IC}는 BQH 함량이 증가할수록 증가하다가 함량이 2 phr을 넘으면 감소함을 확인하였다. 이러한 결과들은 에폭시 수지의 경화반응 전환율과 경화도의 감소로 설명될 수 있었다. 다시 말하면, BQH의 함량이 2 phr 이상이 되면 에폭시 수지의 경화반응 전환율과 경화도가 높은 반응성에 기인한 불완전한 네트워크 구조로 인해서 제한되기 때문에 열안정성과 K_{IC}가 낮아진다고 생각된다.

주제어: 전자선, 에폭시, 양이온 개시제, 열안정성, K_{IC}

ABSTRACT. In this work, the effect of cationic initiator content on the electron-beam (EB) curing process of diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) resin was studied using near-infrared spectroscopy (NIRS), thermogravimetric analysis (TGA), and critical stress intensity factor (K_{IC}). Benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH) were used as an initiator and its content was varied from 0.5 to 3 phr. NIRS measurements showed that the hydroxyl group of EB-cured epoxy resin was increased with increasing the BQH content. Thermal stability and K_{IC} value of EB-cured epoxy resin were increased with increasing the BQH content but were decreased above 2 phr content. These results could be attributed to the decrease of the conversion and degree of crosslinking. In another word, the conversion and degree of crosslinking were restricted by the incomplete network structure from high reactivity at the BQH content above 2 phr, resulting in decreasing of thermal stability and K_{IC}.

Keywords: Electron-beam, Epoxy, Cationic Initiator, Thermal Stability, K_{IC}

서 론

자외선 (ultraviolet, 이하 UV)과 전자선 (electron beam, 이하 EB)과 같은 방사 (radiation)에 의한 열경화성 고분자 수지의 경화는 새로운 경화공정으로 기존의 열경화에 비하여 경화 속도가 빠르고, 경화 공정의 제어가 쉽고, 제조원가를 줄이는 한편, 경화 공정이 환경 친화적이라는 장점 등으로 인하여 크게 주목받고 있다.¹ 특히 EB에 의한 매트릭스 수지 경화의 경우 항공·우주 분야의 선진 복합재료의 제조에 있어서 널리 사용되고 있다.² 그러나 최근에 와서 그 적용 가능한 매트릭스 수지 및 광개시제 등이 한정적이라는 한계 때문에 그 적용범위가 특정 분야로 제약받게 되었고, 따라서 이를 해결할 수 있는 방법으로 방사에 의해 경화될 수 있는 새로운 수지 및 개시제의 개발 및 EB 경화에 영향을 미치는 인자에 대한 연구가 수행되어지고 있다.^{2,3}

일반적으로 EB 경화에 널리 사용되고 있는 수지로는 acrylate, methacrylate, 그리고 maleimides와 같은 vinyl 단량체 등으로 이들 수지는 UV 조사에 의한 자유 라디칼 반응에 의해 경화가 진행되는 반면 대표적인 열경화성 수지인 에폭시 수지의 경우에는 양이온 개시제의 존재 하에서만 양이온 중합 반응에 의해 경화 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다.^{1,4} 또한 양이온 중합 반응에 의한 에폭시 수지의 UV 경화는 열경화와 마찬가지로 개시제를 사용한 3차원 망상 구조 물질로 경화시키 사용되는데 이 3차원 망상구조의 가교밀도가 높을수록 경화물은 brittle해지고 높은 유리전이온도 (T_g)를 갖기 때문에 양이온 개시제의 개발과 선택이 EB 경화물의 적용한계를 결정짓는데 매우 중요하다고 할 수 있다.^{4,5} 방사에 의해 에폭시 수지의 경화가 가능한 양이온 개

시제는 특정한 온도에서만 활성을 나타내는 열잠세성을 가지고 있고, 활성의 제어가 가능하며, 우수한 저장안정성 때문에 초기에는 전기절연성, 열안정성 및 집락력 등과 같은 물성이 우수한 에폭시 수지의 열경화용 개시제로서 사용되어 졌다.⁶ 그러나 Crivello와⁷ Endo⁸ 등에 의해서 counteranion으로서 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- 등의 metal halide 음이온을 함유하고 있는 aromatic onium 염 개시제가 에폭시 수지의 새로운 개시제로서 연구되는 한편 이후에 Sundell에⁹ 의해 이 aromatic onium 염을 가지고 있는 개시제가 양이온 메카니즘에 의해 열경화 뿐 아니라 EB 경화반응에서도 적합한 개시제임이 알려지게 되면서 그 연구가 활발해졌다.⁷⁻¹¹ 현재까지 연구되어 널리 사용되고 있는 UV 경화 가능한 양이온 개시제로는 iodonium 염과 sulfonium 염이 대표적이는데 이들은 광에 의한 활성은 우수하지만 열에 대해 활성이 떨어지는 단점을 가지고 있는 것으로 보고 되어졌다.¹¹

따라서 본 연구에서는 열경화뿐 아니라 EB경화에서도 우수한 활성을 보이는 SbF_6^- counteranion을¹² 함유하고 있는 양이온개시제 benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH)를 2관능성 에폭시 수지의 UV 경화에 사용하여 BQH 함량 변화에 따른 경화동력학, 열안정성 그리고 파괴인성을 근적외선 분광기와 열중량분석기, K_x 실험을 통하여 연구하였다.

실험방법

시료. 2관능성 에폭시 수지로는 국도화학의 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주): YD-128, 점도 12,000 cps, 밀도 1.16 g/cm³, 에폭시 당량 E.E.W -185-190 g/eq.)를 사용하였고, 개시제로는 benzyl

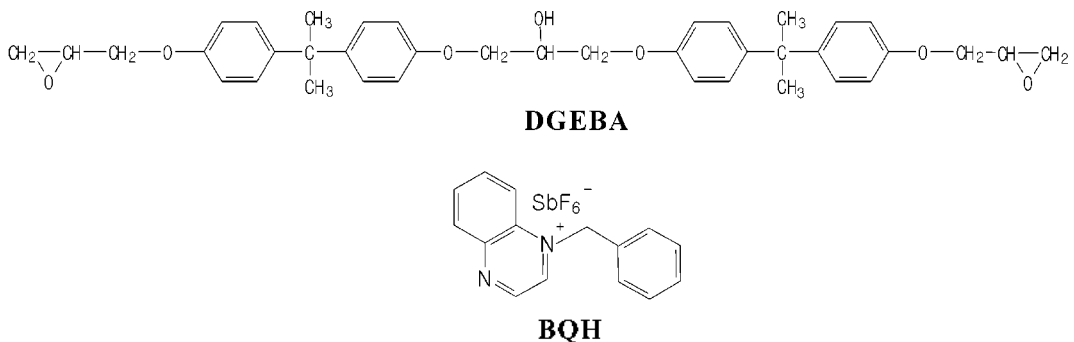


Fig. 1. Structure of DGEBA (YD-128) and BQH.

bromide와 quinoxaline을 출발 물질로 합성한 잠재성 양이온 개시제인 BQH를 사용하였다. 재료의 화학 구조식은 Fig. 1에 나타내었다.

전자선 경화 시편의 제조. 에폭시 수지인 DGEBA에 함량을 달리한 BQH 0.5, 1, 2, 그리고 3phr를 아세톤 용매에 녹여 각각 넣고 이를 80 °C의 온도에서 혼합 교반 시킨 후 실온의 진공오븐에서 상온 갑압 건조시켜 잔류 유기용매, 기포 및 수분 등을 제거하였다. 잔류 유기용매, 기포 및 수분 등을 제거한 에폭시 수지를 성형 몰드에 채운 후 film을 썬 후 전자가속기 (electron-beam accelerator: samsung ELV-4)를 사용하여 1 MeV의 dose energy, 39.8 mA의 current, 40 kW의 beam power, 그리고 속도는 3 Mrad/min으로 조사하여 경화시켰다. 이때 dose 양은 200 kGy로 50 kGy로 나누어 4차례에 걸쳐 연속적으로 조사하였다.

경화거동 측정. 본 경화 시스템에서는 최근 가시광선과 중간 적외선 영역 (400~14,000 cm^{-1}) 사이에서 나타나는 흡수밴드를 측정하는 발전된 모니터링 기법인 근적외선 분광법 (near-infrared spectroscopy, NIRS)을 통해 경화반응의 경화 동력학을 측정하였고 사용한 근적외선 기기는 Perstorp Analytical NIR system 6500이며 NIR 스펙트라는 광섬유 탐침자를 사용하여 실험하였다.

가교도 측정 실험. BQH 각 함량에 따른 가교도를 측정하기 위하여 경화된 시편 부재를 측정하고 메쉬로 싼 후 미반응된 에폭시 수지를 아세톤에서 24시간 추출하였다. 24시간 후에 이 시편을 80 °C 진공오븐에서 건조시킨 후 나시 무게를 측정하였다.

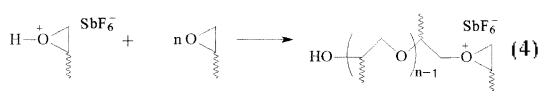
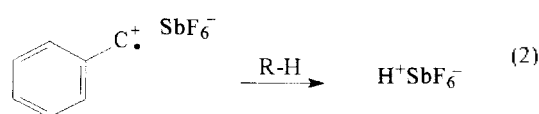
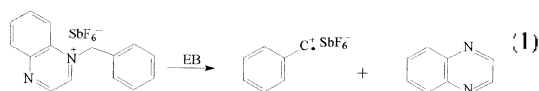
열분석 실험. EB 경화된 시편의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기 (thermogravimetric analysis, TGA: du Pont, TGA-2590)를 사용하여 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 °C/min으로 측정범위는 30~850 °C의 온도범위에서 실험하였다.

파괴인성 측정. BQH 각 함량별로 경화시킨 시편의 파괴인성 요소 중 하나인 임계응력세기인자 (critical stress intensity factor, K_{1C})를 측정하기 위해 조성에 따라 각각 제조한 시편을 ASTM D 5045-95 1a에 준하여 5개의 SENB (single edge notched bending) 시편으로 준비한 뒤 UTM (universal test machine, Lloyd)을 사용하여 측정하였다. 이 때 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 변형 속도 (cross-head speed)는 1 mm/min로 유지하였다.

결과 및 고찰

경화거동 분석. BQH 함량에 따른 관능기의 변화와 경화반응을 근적외선 분광법 (near-infrared spectroscopy, NIRS)을 통하여 확인하였고¹³ 이것으로부터 경화반응의 전환율을 통한 경화 동력학을 분석하였다.

양이온 개시제에 의한 에폭시 수지의 EB 경화는: 양이온 개시제가 EB에 의해 분해되어 양이온과 라디칼이 생성되고 이 생성된 이온 라디칼이 H⁺를 빼냄으로서 광산 발생제인 이온성 화합물, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻와 같은 counteranion과 반응하여 생성된 proton 산에 의해서 반응이 진행된다.¹⁴ 이 proton 산은 에폭시 수지의 에폭사이드와 반응하여 다시 oxonium 양이온을 생성하고 성장반응이 진행되어 결국 망상구조의 경화물로 변하게 된다. 이러한 사실들로부터 본 연구에서 개시제로서 사용된 BQH와 에폭시 수지의 반응을 다음의 식으로 요약할 수 있다.



한편 에폭시 수지와 개시제의 특징적인 피어크로는 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고 있는 4000~4900 cm^{-1} 의 finger print 영역, 수분함량 측정에 사용되는 피어크와 경화반응에 참여하지 않는 기준 피어크가 존재하는 5000~6000 cm^{-1} 영역, 그리고 수산화기 영역인 7000 cm^{-1} 영역이 있는 것으로 알려져 있다.^{13,15} 이것을 기본으로 본 연구에서의 EB 경화 시스템의 근적외선 분광 분석결과를 Fig. 2에 나타내었고, 근적외선 분광 분석에서 나타나는 본 경화 시스템의 특성 피어크를 Table 1에 정리하였다.

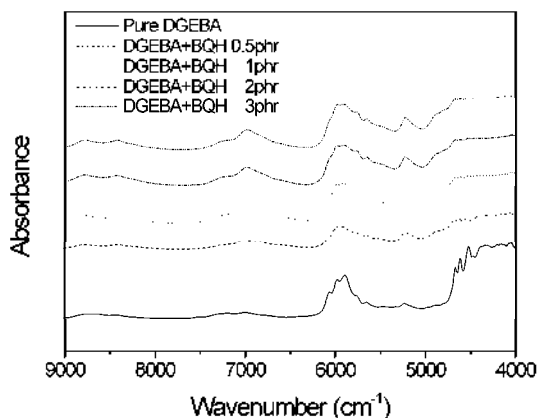


Fig. 2. Near-IR spectrum by various BPH contents.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 4530 cm⁻¹ 영역에서 에폭사이드 피이크가 확인되는데 이 에폭사이드기는 EB 조 사에 의해서 생성된 proton 산과 oxonium 양이온이 일으키는 반응, 즉 식 (3)과 (4)의 반응을 통해서 에폭사 이드가 개환되고 수산기를 생성함으로써 3차원 망상구 조를 형성하게 된다. 따라서 경화가 진행될수록 이 피 이크는 규칙적으로 감소하게 되는데 이것으로부터 식 (6)와 같은 에폭사이드 면적 변화를 분석해 최종 전환 율을 구할 수 있다.¹⁶

$$\alpha = 1 - \frac{A_{cure}}{A_{uncure}} \quad (6)$$

여기서 α 는 전환율, A_{cure} 는 경화된 샘플의 에폭사이드 면적, 그리고 A_{uncure} 는 경화전 샘플의 에폭사이드 면적이다.

식 (6)으로부터 구한 최종 전환율을 Table 2에 나타내 었다. Table 2에서 보는바와 같이 개시제의 함량이 증

Table 2. Calculated conversion by NIRS for chemical groups from NIR absorption spectra of DGEBA

Initiator content (phr)	Conversion (%)
0.5	87.3
1	92.2
2	94.1
3	93.8

가할수록 전환율은 증가하지만 일정함량, 2 phr을 넘으 면 오히려 전환율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 개시제의 함량이 높아 상대적으로 너무 많이 생성된 proton 산에 의해서 경화속도가 빨라져 네트워크 구조 의 성장에 제한을 받았기 때문인 것으로 판단된다.

11-SbI₆ 와 같은 강산에 의해 개시되어지는 경화반응 은 매우 빠르게 진행되며 반응 중 생성된 oxonium 양 이온이 에폭시 올리고머의 주사슬과 개환반응을 일으 켜 또 다른 에스테르기와 수산기를 형성하게 된다. 그 리고 이 수산화기는 경화반응 과정에서 에폭사이드 및 산무수물과 친해성 첨가 반응을 일으켜 가교 네트워크 구조를 발달시킨다. Fig. 2의 7000 cm⁻¹ 부근에서 나타 나는 수산화기 피이크 변화를 Fig. 3에 확대하여 나타 내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 BQH의 함량이 증 가할수록 7000 cm⁻¹ 부근의 수산화기 피이크의 강도는 증가하는 것을 볼 수 있으나 7200 cm⁻¹ 부근의 -CH₂ 피이크는 3 phr에서 감소하였다. 이것으로부터 BQH 3 phr 함량에서는 사슬이 가교구조로 성장하지 못하고, 부분적으로 성장하여 불완전한 네트워크 구조를 이룰 것 으로 확인되었다.

가교도 측정. 경화된 시편의 경화도를 알아보기 위 해서 아세톤 추출법을 수행하였다. 순수한 에폭시 수지

Table 1. Band assignment for chemical groups from NIR absorption spectra of epoxy resin

Wavenumber (cm ⁻¹)	Chemical group
7200	- CH ₂ fundamental stretching vibration
7000	- OH overtone and combination band
6067	first overtone of terminal (methylene) - CH fundamental stretching vibration
5990	phenyl C-H stretching overtone band
5890	aromatic CH band
4980-5370	- OH str. + OH def. (absorbed water) - C-O str. second overtone
4682-4619	combination band of the conjugated C-C stretching with the aromatic CH fundamental stretching
4530	conjugated epoxy CH ₂ deformation band
4248	- CH ₂ , CH combination band

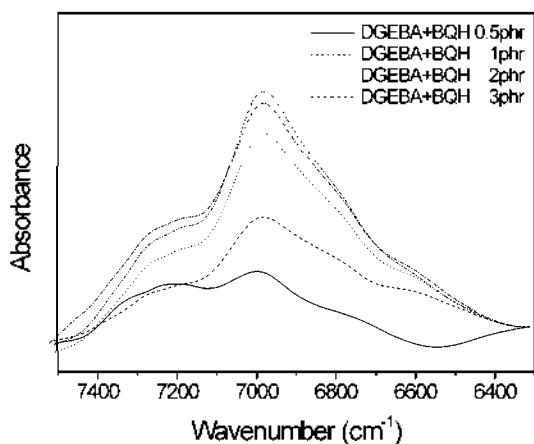


Fig. 3. Near-IR spectrum of hydroxyl band range.

Table 3. Curing degree of EB cured DGEBA with various initiator contents

Initiator content (phr)	Crosslinking degree (%)
0.5	88.7
1	97.6
2	98.3
3	96.4

는 아세톤 용액에 용해되어 추출되지만 경화가 되어 네트워크 구조를 이루면 더 이상 아세톤 용액에 추출되지 않는다. 이러한 사실에 기초하여 다음의 식 (7)을 사용하여 함량별로 경화된 시편의 경화도를 측정하였다.¹⁷

$$\text{경화도} = \frac{(\text{추출후 무게})}{(\text{추출전 무게})} \times 100 \quad (7)$$

식 (7)에 의해서 측정된 경화도를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 바와 같이 BQH 함량 2 phr까지는 경화도가 증가하고 3 phr에서는 경화도가 감소하였다. BQH 함량 0.5와 3 phr에서 경화도가 떨어지는 것은 BQH의 함량이 너무 적은 0.5 phr의 경우 수지내 BQH 분산이 충분히 일어나지 않고 생성된 활성점 또한 적기 때문에 사료되며 반면 너무 많은 BQH 함량, 3 phr에서는 에폭시 수지내 활성점이 너무 많아 반응이 빨라지고 이로 인해 수지의 점도가 급속히 상승되어 경화반응의 확산이 제한되었기 때문에 사료된다.

열분석 실험. BQH 함량을 달리하여 경화한 이관능성 에폭시 수지의 열적 안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석기 (TGA)를 사용하였다. 각 경화에 따른 TGA thermogram을 Fig. 4에 나타내었고, 초기 분해온도 (IDT)와 최대 중량 감소시 온도 (T_{max})를 Table 4에 정리하였

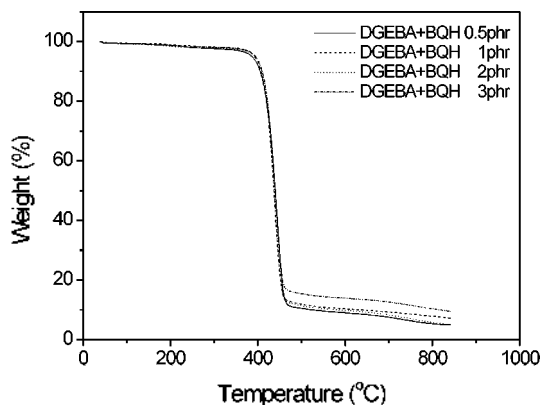


Fig. 4. TGA thermograms of EB cured specimens with various BPH contents.

Table 4. Thermal stability factors of EB cured DGEBA with various initiator contents

Initiator content (phr)	IDT (°C)	T_{max} (°C)
0.5	386	446
1	392	439
2	393	439
3	395	440

다. 이 결과 Table 2에서 보듯이 바와 같이 BQH의 함량 0.5 phr을 제외하고는 함량에 관계없이 IDT와 T_{max} 가 각각 393와 440 °C 부근에서 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

또한 빠른 내부구조의 붕괴를 보이는 구간은 BQH 함량에 관계없이 400 °C부터 시작되어 450 °C 부근까지 모든 함량이 거의 일치하는 분해기동을 보였다. 급격한 중량감소를 보인 후인 450 °C 부근에서부터는 BQH 함량에 따라 분해가 종결되어 BQH 함량이 높을수록 잔존량이 많아짐을 확인할 수 있었다. 이것은 미반응 에폭시이드기가 상대적으로 많은 0.5 phr 시편이 열분석시 가해준 열에 의해서 재가교 되어 가교밀도가 높아졌기 때문으로 관찰된다.¹⁸

한편 경화도가 상대적으로 낮았던 3 phr의 경우 열분석 후의 잔존량이 다른 함량에 비해서 크게 높아진 것도 열분석시 가해준 열에 의해 미반응 에폭시의 점도가 순간적으로 낮아져 반응하지 못했던 활성점들이 다시 반응했기 때문으로 판단된다.^{18,19} 이러한 열분해적 특성 결과들은 개시제로 사용된 BQH가 열에서도 우수한 개시제이기 때문에 가능한 것으로, EB 경화 후 열처리를 수행하면 열안정성을 더욱 증가시켜주는 결과를 보였다.

파괴인성. 경화된 시편의 BQII 함량에 따른 기계적 특성 변화는 ASTM D 5045-95 1a에 준하여 다음과 같은 식 (9)를 사용하여 경화 시편의 크랙성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})를 통해 알아보았다.²⁰

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \quad (9)$$

여기서 P 는 하중, L 은 span간의 거리, b 는 시편의 넓이, t 는 시편의 두께, d 그리고 Y 는 크랙 길이, 크랙 위치, 하중 방법에 의존하는 기하학적인 인자를 나타낸다. 식 (9)의 기하학적인 인자 Y 는 다음과 같은 식 (10)로 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} \left[\frac{1.99(a/d)(1-a/d)}{(2.15-3.93a/d-2.7a^2/d^2)} \right]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \quad (10)$$

여기서 a 는 크랙의 길이를 나타낸다.

식 (9)와 식 (10)에 의해 구해진 BQII 함량에 따른 경화시편의 파괴인성 값을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 나타내는 바와 같이 BQII 함량이 증가할수록 파괴인성 값이 증가하다가 BQH 함량이 2 phr을 넘으면 감소하였다. 그러나 3 phr의 경우에는 외부에서 가해진 응력이 BQH의 함량이 소량인 0.5 및 때보다도 분산되지 못했기 때문이다. 즉 BQII의 함량이 0.5 phr인 경우에는 BQII가 소량이기 때문에 활성점이 수지내 고르게 분산되지는 못했지만 생성된 소량의 활성점이 이런 경화 속도로 인해 친밀한 네트워크 구조를 이루고 경화물 내에 존재하는 미반응된 에폭시가 외부 응력을 흡수하였기

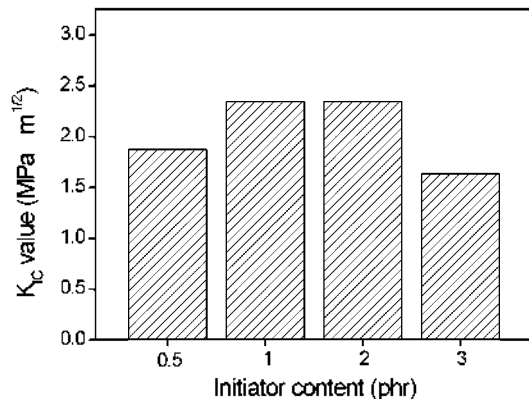


Fig. 5. KIC values of EB cured specimens with various BPH contents.

때문으로 판단된다.^{21,22}

반면 BQII 3 phr의 경우에는 수지내에 고르게 분산된 BQH가 EB 조사에 의해서 순간적으로 활성을 띠고 빠른 시간내 반응함으로 인해 불완전한 네트워크 구조를 형성하기 때문에 외부의 응력을 주위로 분산시키지 못했기 때문에 파괴인성 값이 떨어지는 것으로 관찰된다.^{21,22}

결론

본 연구에서는 열경화와 EB 경화가 모두 진행되는 SbF₆⁻를 함유하고 있는 잔계성 양이온 개시제인 BQH를 개시제로 하여 BQII 함량변화가 EB 경화된 2관능성 에폭시 수지의 경화 거동, 열안정성 그리고 파괴인성에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

BQH 함량에 따른 EB 경화기동과 가교도 측정으로부터 BQH의 함량이 증가할수록 전환율과 가교도는 증가하지만 일정 함량, 2 phr을 넘으면 오히려 전환율과 경화도의 감소를 가져오는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 BQII의 함량이 0.5 phr로 소량이면 수지내 분산이 제대로 이루어지지 않고 proton 산이 충분히 생성되지 않아 전환율과 경화도를 감소시키기 때문인 것으로 사료된다.

DIT와 T_{max}로 살펴본 열안정성의 경우에 있어서는 0.5 phr을 제외하고는 함량에 관계없이 일정한 DIT와 T_{max}값을 가지는 것이 확인되었는데 이것으로부터 본 실험에서 개시제의 양이 0.5 phr만 넘으면 경화물의 열안정성은 개시제의 양에 크게 의존하지 않음을 알 수 있었다.

한편 KIC 값의 경우에는 BQH 함량 증가에 따라 KIC 값이 증가하나 2 phr이 넘어서 감소하는 경향을 보였다. 이는 개시제 BQII의 함량이 2 phr을 넘는 경우에는 수지내에 고르게 분산된 BQII가 EB 조사에 의해서 초기 반응 활성종인 proton 산을 과다 생성시켜 순간적으로 높은 활성을 보이고 빠른 시간내 반응으로 인해서 사슬성장이 방해받거나 불완전한 네트워크 구조를 형성하기 때문에 전환율과 경화도를 감소시켜 오히려 파괴인성이 감소하는 것으로 판단된다.

인용문헌

- Mehnert, R.; Pincus, A.; Janorsky, I.; Stowe, R.; Berejka, A. *UV & EB curing Technology & Equipment*, 2nd

- Ed.: John Willey & Son, London, 1998.
2. Glauser, T.; Johansson, M.; Hult, A. *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, *274*, 20.
 3. Crivello, J. V.; Walton, T. C.; Malik, R. *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 1273.
 4. Wei, H.; Liu, Y.; Shi, W.; Yuan, H.; Chen, Y. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *80*, 51.
 5. Park, S. J.; Kim, T. J.; Lee, J. R. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2000**, *38*, 2114.
 6. Park, S. J.; Seo, M. K.; Lee, J. R.; Lee, D. R. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 187.
 7. Crivello, J. V. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 4241.
 8. Toneri, T.; Sanda, F.; T. Endo, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1518.
 9. Sundell, P. E. *Cationic Pol Vinyl Ethers using Iodonium and Sulfonium Salts*, Ph. D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm 1990.
 10. Lopata, V. J.; Saunders, C. B.; Singh, A.; Janke, C. J.; Wrenn, G. E.; Havens, S. J. *Radiat. Phys. Chem.*, **1999**, *56*, 405.
 11. Takahashi, E.; Sanda, F.; Endo, T. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1037.
 12. Park, S. J.; Kim, H. C.; Lee, H. Y.; Suh, D. H. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7573.
 13. Finzel, M. C.; Delong, J.; Hawley, M. C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1995**, *33*, 673.
 14. Yagci, Y.; Reetz, I. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 1485.
 15. Xu, L.; Schlup, J. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *67*, 895.
 16. Kwak, G. H.; Park, S. J.; Lee, J. R. *J. Polym. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, *78*, 290.
 17. Li, F. M.; Bao, J. W.; Chen, X. B.; Bao, H. Y.; Wang, H. L. *Radiat. Phys. Chem.*, **2002**, *63*, 557.
 18. Rabek, J. F. *Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
 19. Glauser, T.; Johansson, M.; Hult, A. *Macromol. Mater. Eng.*, **2000**, *274*, 25.
 20. Park, S. J.; Kim, H. C. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2001**, *39*, 121.
 21. Peterson, R. E. *Stress Concentration Factors*, Willey Interscience, New York (1974).
 22. Zheng, S.; Wang, J.; Guo, Q.; Wei, J.; Li, J. *Polymer*, **1996**, *37*, 4667.
-