

보호된 이소시아네이트기와 불소화 알킬기를 가지는 아크릴계 고분자의 합성과 특성

김우식[†] · 김민우 · 정은천 · 백창훈 · 박이순 · 강인규 · 박수영

경북대학교 고분자공학과,

(2003년 4월 25일 접수, 2003년 6월 18일 채택)

Synthesis and Characterization of Polyacrylate Derivatives Having Protected Isocyanate Groups and Fluorinated Alkyl Groups

Woo-Sik Kim[†], Min-Woo Kim, Eun-Chun Jung, Chang-Hoon Baek,
Lee-Soon Park, Inn-Kyu Kang, and Soo-Young Park

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

[†]e-mail : wskim@bh.knu.ac.kr

(Received April 25, 2003; accepted June 18, 2003)

초록 : 보호된 이소시아네이트기를 가지는 발수성 아크릴계 고분자를 합성하기 위해 개시제로 α, α' -아조비스이소부틸로니트릴을 사용하여 2-fluorohexylethyl acrylate (FA)와 2-(*o*-(1'-methylpropylideneamino)carboxyl amino) ethyl methacrylate (MEM)를 몰비를 변화시키면서 메틸 에틸 케톤 중에서 공중합하였다. 합성한 공중합체중의 MEM과 FA의 함량을 NMR로 분석하였다. 이 결과를 이용하여 Kelen-Tüdös 플롯에 의해 MEM (1)과 FA (2)의 단량체 반응성비를 구하였다. 그 결과 $r_1=1.59$ 였고 $r_2=0.50$ 였다. 이들 고분자의 수평균분자량은 39400에서 72400사이에 있었고 다분산 지수는 대략 1.5정도였다. 그 고분자중의 보호된 이소시아네이트기는 150 °C 이상의 온도에서 이소시아네이트기로 재생되었다. FA를 65 mol% 함유하는 고분자의 물에 대한 접촉각은 95° 정도였다.

ABSTRACT : The copolymerizations of 2-fluorohexylethyl acrylate (FA) with 2-(*o*-(1'-methylpropylideneamino) carboxylamino) ethyl methacrylate (MEM) with different molar ratios of the two monomers were carried out in methyl ethyl ketone using α, α' -azobisisobutyronitrile as an initiator to synthesize water repellent polyacrylate derivatives with protected isocyanate groups. The contents of FA and MEM in the copolymers were analyzed by NMR. The monomer reactivity ratios of MEM (1) and FA (2) were determined by Kelen-Tüdös plot as follows : $r_1=1.59$ and $r_2=0.50$. The number-average molecular weights of the copolymers were in the range of 39400 to 72400 and the polydispersity indexes were about 1.5. The protected isocyanate groups in the copolymers were converted into isocyanate groups above 150 °C. The contact angle of the copolymer with 65 mol% of FA for water was about 95°.

Keywords : protected isocyanate group, fluoroalkyl group, water repellent polyacrylate derivative, reactivity ratio, contact angle.

1. 서론

불소고분자는 탄소-불소 결합에너지가 커서 열, 빛 등의 에너지에 대한 저항력이 강하기 때문에 우수한 내후성, 내약품 및 내열성을 나타내며 탄소-불소 원자간의 거리가 짧아 분자간 응집력이 매우 커져서 비점착성, 저표

면장력, 저마찰성, 저마모성, 발수 및 발유성이 높은 특성을 가질 뿐만 아니라 낮은 분극율에 기인하여 고절연성, 고유전율, 저굴절율의 특성을 나타내게 된다.^{1,4} 이런 성질로 인해 불소고분자는 우주항공산업, 전자관련산업을 비롯한 첨단산업부터 통기성 의류나 후라이팬 등의 일상생활에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다.

불소고분자를 제조하기 위한 원료로는 불소를 함유하는 올레핀, 아크릴레이트 등 여러 가지 단량체가 있다. 그 중에서 불소화알킬아크릴레이트는 발수 및 발유제를 만들기 위한 원료로 많이 이용되고 있다. 이 단량체로부터 발수제를 만들기 위한 공정은 중합반응이며, 불소화알킬아크릴레이트의 중합에 대한 기초 연구는 계속해서 진행되고 있다.

최근에 유화중합에 사용되는 유화제의 공해문제를 없애기 위해 유화제를 사용하지 않은 불소화 알킬아크릴레이트의 자기유화형 유화중합이 연구되고 있다.^{5,6} 또 최근에 와서는 불소화 알킬아크릴레이트 조성과 이 단량체 단위의 불소기의 표면이행성과의 관계를 조사하는 연구도 있고,^{7,9} 뿐만 아니라 불소기의 표면이행을 유도하기 위해서 원자이동 리빙라디칼중합에 의한 불소화 알킬아크릴레이트 블록을 가지는 블록공중합체를 합성한 연구도 있다.¹⁰⁻¹³ 아울러 발수성을 극대화하기 위해 불소화 알킬아크릴레이트를 껍질로 하는 중심-껍질 구조 (core-shell structure)의 고분자를 제조하는 연구도 있다.¹⁴

불소화 알킬아크릴레이트를 함유하는 공중합체가 섬유와 반응할 수 있는 반응성기를 일부 가진다면 이 고분자는 섬유용 내구성 발수제가 될 수 있을 것이다. 왜냐하면 고분자 발수제가 섬유에 공유결합할 수 있기 때문이다. 이소시아네이트기는 반응성이 너무 커서 상온에서도 수분, 알코올, 아민 등과 반응한다. 그러나 보호된 이소시아네이트기 (protected isocyanate group)는 상온에서는 앞의 물질과 반응하기 어렵고 온도를 상승시키면 보호기가 탈리되어 이소시아네이트로 환원될 수 있다.¹⁵ 따라서 보호된 이소시아네이트기를 가지는 불소화 알킬아크릴레이트 공중합체를 섬유에 코팅하여 열처리하면 이 고분자는 섬유와 반응하여 내구 발수성 고분자가 될 수 있을 것이다.

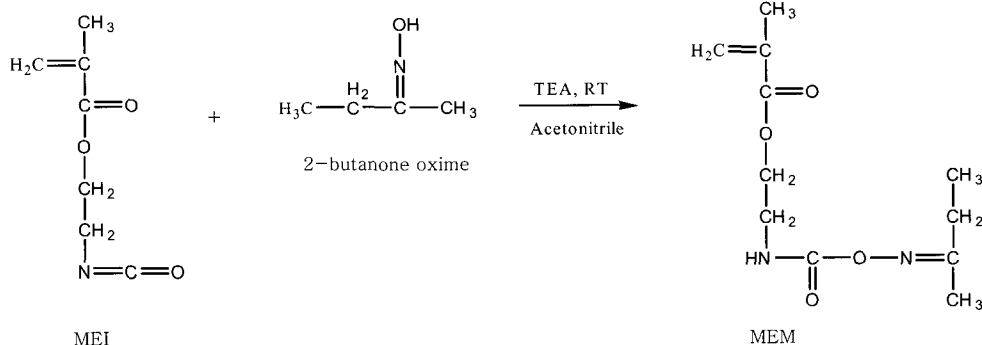
본 연구에서는 보호된 이소시아네이트기와 불소화 알

킬기를 가지는 내구 발수성 아크릴고분자를 합성하기 위해 먼저 2-methacryloxyethyl isocyanate와 부탄논옥심을 반응시켜 보호된 이소시아네이트기를 가지는 메타크릴레이트를 합성하고 이를 2-fluorohexylethyl acrylate와 함께 라디칼 중합시켜 공중합체를 합성하였다. 아울러 이 공중합의 두 단량체의 반응성비를 구하였고, 공중합체의 보호된 이소시아네이트기로부터 이소시아네이트기가 재생하는 온도와 공중합체의 물에 대한 접촉각 등도 조사하였다.

2. 실험

시약. 2-Methacryloyloxyethyl isocyanate (MEI) (Showa Denko Co., 97%), 부탄논옥심 (Aldrich Co., 99%), 및 2-fluorohexylethyl acrylate (FA) (Clariant Co., 95%)는 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 반응촉매로 사용된 트리에틸아민 (Duksan Chem. Co.)은 CaH₂ 존재하에 단순정류 하였다. 반응용매인 아세토니트릴은 시약급을 P₂O₅ 존재하에서 환류한 후 단순정류하였다. 메틸 에틸 케톤 (MEK) (Duksan Chem. Co.)은 또한 P₂O₅ 존재하에 환류한 후 단순정류하였다. 중합개시제인 α,α'-아조비스이소부틸로니트릴 (AIBN)은 시약급을 메탄올로 재결정하여 사용하였다.

2-(o-(1'-Methylpropylideneamino) carboxyl amino) ethyl methacrylate (MEM)의 합성. Scheme 1의 반응에 의해 다음과 같이 MEM을 합성하였다.¹⁶ 건조한 질소로 채워진 100 mL의 삼구플라스크에 MEI 3.72 g (0.624 mol)과 아세토니트릴 10 mL를 넣고 교반하면서 여기에 트리에틸아민 5.04 g (0.049 mol)과 2-부탄논옥심 2.72 g (0.031 mol)을 아세토니트릴 15 mL에 녹인 용액을 실온에서 천천히 떨어뜨린 후 24시간 그대로 반응시켰다. 반응시킨 용액을 3 mmHg, 40 °C에서



Scheme 1. Synthesis of MEM.

감압증류하여 용매, 촉매 및 미반응의 부탄논옥심을 제거하였다. 이 수득량은 5 g (0.02 mol)이고 그 수율은 86%였다. 상온에서의 끓는 점은 184 °C 였다.

Poly(MEM-co-FA)의 합성. Scheme 2의 공중합체 poly(MEM-co-FA) 몇 종류를 다음과 같이 합성하였다. 두 단량체 MEM과 FA를 합친 무게 0.5 g과 용매 MEK 3 mL, 그리고 두 단량체를 합친 몰에 대해 0.5 mol%에 해당하는 AIBN의 양을 중합관에 넣고 탈기 (degassing)하였고 그 다음 중합관을 밀봉한 후 60 °C에서 공중합하였다. 중합시간은 단량체의 반응성비를 구하는데 요구되는 낮은 중합율을 얻기 위하여 1시간으로 하였다. 공급조성 MEM/FA의 비가 2 : 8 및 3.5 : 6.5에서의 공중합시킨 혼합물은 100 mL의 메탄올에 떨어뜨려 생성물을 잡았고 5 : 5, 6.5 : 3.5 및 8 : 2에서는 그 혼합물들을 100 mL의 시클로헥산에 떨어뜨려 생성물을 침전으로 얻었다.

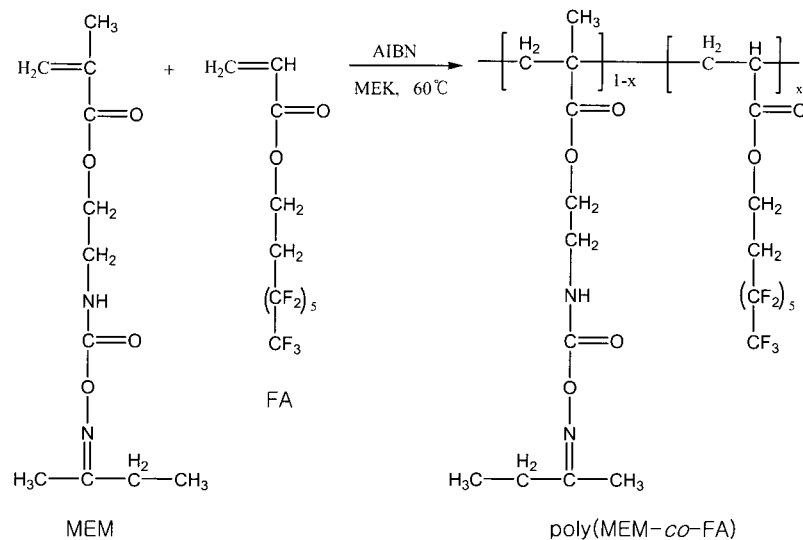
분석. DMF 2 mL에 공중합체 0.03 g을 용해시킨 용액을 슬라이드 글라스에 떨어뜨려 스핀 coater로 도포한 다음 실온에서 2일간 방치한 후 진공건조기에서 잔존하는 용매를 제거하였다. 슬라이드 글라스에 도포한 공중합체 필름의 5군데 부위에 물을 떨어뜨려 물에 대한 접촉각을 ERMA Contact Angle Meter를 사용하여 정적인 방법으로 측정하고 이를 평균하여 접촉각을 구하였다. 단량체와 공중합체의 ¹H-NMR 스펙트럼은 CDCl₃를 용매로 사용하여 Bruker Advanced Digital 400 FT-NMR spectrometer로 측정하였고 IR 스펙트럼은 KBr 사용하여 Jasco FT-IR 620V에 의해 측정하였다. 단량체의 질

량스펙트럼은 Hewlett Packard Model 5985A GC/MSD spectrometer로 측정하였다. 단량체와 공중합체의 이소시아네이트기가 재생되는 온도는 Dupont 2000 시차열분석기를 사용하여 질소기류하에서 10 °C/min의 속도로 측정하였다. 공중합체의 열분해 온도는 TGA/DTA 320 열분석기로 질소기류하에서 20 °C/min의 속도로 측정하였다. 공중합체의 수평균 분자량 (M_n)과 중량평균 분자량 (M_w)은 테트라히드로푸란 (THF)을 용매로 사용하여 Waters Alliance V2000 gel-permeation chromatograph로 측정하였다. 이 경우 사용한 칼럼은 가교된 폴리스티렌 (Styragel HR)이었고 표준 시료는 단분산성 폴리스티렌이었다.

3. 결과 및 토론

중합체의 합성. Scheme 1에 나타난 단량체 MEM은 MEI와 부탄논옥심을 사용하여 합성하였다. MEM의 NMR 스펙트럼과 IR 스펙트럼은 Sadoun 등의 보고와¹⁶ 일치하였다. MEM은 질량스펙트럼에서는 MEM의 분자량에 해당하는 질량수 242에서 큰 피크를 나타내었다. 따라서 MEM이 합성된 것을 확인할 수 있었다. MEM은 DSC thermogram에서 150~225 °C에서 큰 흡열피크를 나타내었는데, 이 피크는 보호된 이소시아네이트로부터 protected group이 탈리되는 온도라고 생각된다.¹⁷

MEM과 FA의 몰비를 변화시키면서 5 종류의 poly(MEM-co-FA)를 합성하였고 그 중에 MEM의 함량을 가장 많이 포함하는 공중합체 (P-5)의 NMR 스펙트럼을 분



Scheme 2. Synthesis of poly(MEM-co-FA).

자식과 함께 Figure 1에 나타내었다. 이들 피이크의 면적과 MEM의 단량체의 피이크를 참조하여 공중합체 중의 중요한 네 가지 피이크를 스펙트럼 위의 분자식에 확인해 두었다. 특히 *b*, *c* 및 *d*의 피이크 면적을 이용하여 5가지 공중합체 중의 MEM 함량과 FA의 함량을 구하였다. 그 결과를 수율, 수평균 분자량 및 다분산성 지수와 함께 Table 1에 나타내었다. 수율을 낮게 한 것은 이 공중합의 단량체 반응성비를 구하는데 이용하기 위해서였다. 참고로 중합을 24시간 하였을 때 공급몰비 2 : 8인 경우의 수율은 95%였다. Table 1에서 공중합체중의 MEM 단량체의 함량은 공급조성의 MEM 함량보다 높았다. 이것은 MEM이 FA보다 공중합에 있어서 반응성이 크다는 것을 뜻한다. P-2, P-3, P-4 및 P-5는 THF에

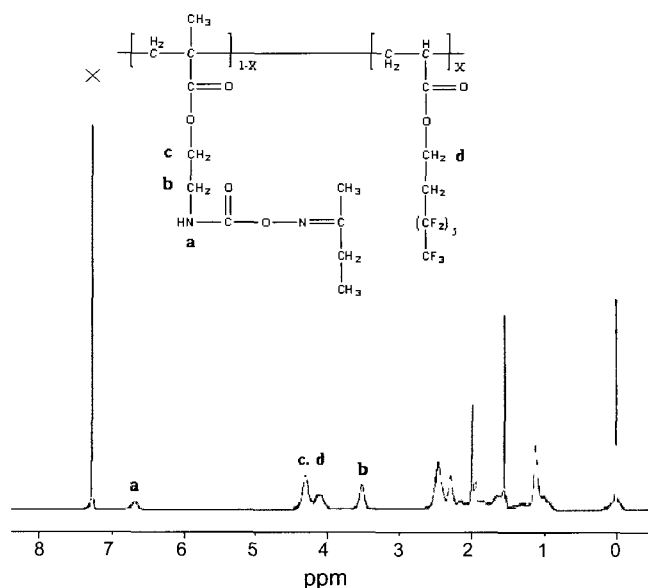


Figure 1. ¹H-NMR spectrum of P-5([MEM]/[FA] in copolymer : 0.90/0.10) in CDCl₃.

Table 1. Compositions and Molecular Weights of Poly(MEM-co-FA)^a

sample	monomer composition		yield (%)	copolymer composition ^b		M _n ^c	M _w /M _n ^c
	MEM (mol fraction)	FA (mol fraction)		MEM (mol fraction)	FA (mol fraction)		
P-1	0.20	0.80	15	0.35	0.65	^d	^d
P-2	0.35	0.65	13	0.51	0.49	72400	1.63
P-3	0.50	0.50	12	0.68	0.32	67800	1.52
P-4	0.65	0.35	10	0.80	0.20	47000	1.42
P-5	0.80	0.20	13	0.90	0.10	39400	1.65

^a Polymerized radically at 60 °C for 1 h.

^b Measured with ¹H-NMR.

^c Measured in THF with gel-permeation chromatograph at 40 °C.

^d Insoluble in THF.

녹아서 GPC로 분자량을 측정하였고 4종류 공중합체의 수평균 분자량은 39400에서 72400 사이에 있었다. 아울러 다분산성은 1.42~1.65에 있었다. 수평균 분자량은 MEM의 공급조성이 증가함에 따라 감소하였다. 그 이유는 MEM의 긴 pendant기와 관계가 있는 것으로 추측된다. 이들 공중합체는 클로로포름, MEK 및 DMF에 용해하였다.

공중합의 단량체 반응성비. Table 1의 공급에서의 MEM (1)과 FA (2)의 조성과 공중합체중의 이들의 조성을 이용하여 Kelen-Tüdös식의¹⁸ 두 파라메타 η 와 ξ 를 계산하고 ξ 에 대해 η 를 플로트한 것이 Figure 2이다. 이 플로트의 기울기와 절편의 값을 Kelen-Tüdös 식에 넣어서 구한 MEM의 단량체 반응비는 $r_1=1.59$ 였고 FA의 단량체 반응성비는 $r_2=0.50$ 였다. MEM은 메틸메타크릴레이트의 유도체인데 메틸메타크릴레이트와 헵타프로오루 부틸아크릴레이트와의 반응비는 1.39와 0.12였다.¹⁹ 따라서 MEM-FA의 단량체 반응성비는 보고된 후자의 공중합체 단량체 반응성비와 그 경향은 동일하였다. MEM의 pendant기는 메틸메타크릴레이트의 메틸에스터기 길이보다 훨씬 길고 또한 FA의 pendant의 알킬기는 heptafluorobutyl acrylate의 pendant의 알킬기 보다 길다. 그러므로 MEM (1)-FA (2)의 r_1 과 r_2 가 메틸메타크릴레이트 (1)-heptafluorobutyl acrylate (2)의 r_1 과 r_2 보다 큰 것은 아마도 그 길이에 관계가 있을 것이다. MEM의 반응비와 FA의 반응비의 곱은 0.8정도였고 이것은 이상적인 랜덤 공중합체는 아니지만 대체로 랜덤 공중합체의 구조에 가까운 것을 뜻한다.

공중합체의 열적 성질. 시료 P-5를 상온, 5분, 또는 30분 동안 가열한 후 측정된 IR 스펙트라를 나타낸 것

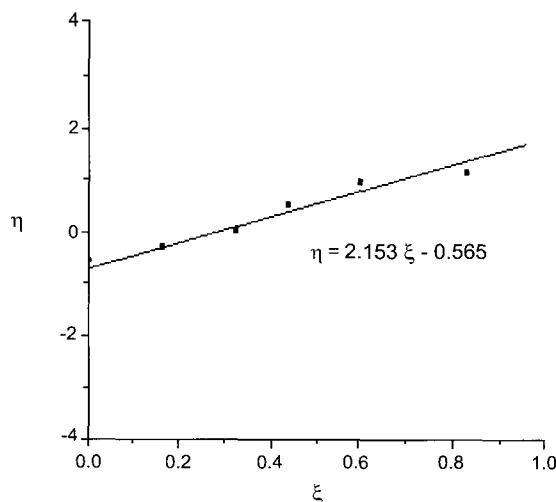


Figure 2. Kelen-Tüdös plot of MEM-FA copolymerization.

이 Figure 3이다. Figure 3에서 보는 것처럼 2250~2280 cm^{-1} 에 나타나는 피크는 이소시아네이트기에 기인하는데²⁰ 이 피크는 100 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 나타나지 않고 150~250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났다. 공중합체중의 MEM 단위의 에스터기와 FA단위의 에스터기의 카르보닐기 및 MEM 단위의 우레탄결합의 카르보닐기는 1720 cm^{-1} 부근에서 대부분 겹쳐서 나타날 것으로 판단되고¹⁷ 1620 cm^{-1} 부근의 약한 피크는 덜 겹쳐진 우레탄 결합의 카르보닐기에 해당되는 것으로 판단되며 이 피크의 강도는 온도의 상승에 따라 감소하였다. 1620 cm^{-1} 부근의 피크 강도의 감소는 이들 온도에서 보호된 이소시아네이트기중의 보호기가 탈리되어 결국 이소시아네이트가 재생되는 것을 의미한다.¹⁷ 한편 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 가열한 후 찍은 IR 스펙트럼에서는 이소시아네이트가 대부분 사라지는 것을 이 그림에서 볼 수 있는데 이것은 어떤 반응과 관계되는지 현재로는 알 수 없다. P-1, P-2, P-3, P-4 및 P-5의 TGA thermogram을 Figure 4에 나타내었다. 이 그림에서 보는 것처럼 이들 공중합체의 초기 열분해 온도는 150 $^{\circ}\text{C}$ 전후에서 나타났고 공중합체중의 MEM의 함량이 증가할수록 즉 P-1에서 P-5로 갈수록 중량감소가 큰 것을 알 수 있었다. MEM의 함량이 많을수록 같은 온도에서는 중량감소가 크기 때문에 보호기인 부탄논 옥심이 쉽게 탈리되는 것으로 추측된다. Figure 5는 P-1, P-2, P-3, P-4 및 P-5의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 30~75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나는 피크는 MEM이 많이 포함될수록 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 65 $^{\circ}\text{C}$ 까지 높아지

고 MEM 단독중합체의 그 온도는 70 $^{\circ}\text{C}$ 정도이며 이들 피크는 유리 전이 온도인 것으로 판단될²¹ 뿐만 아니라 공중합체중의 MEM 단위의 pendant기는 FA 단위의 불소알킬기보다 flexibility가 떨어지는 것으로 판단된다. 공중합체내의 MEM의 함량이 증가함에 따라 즉 P-1에서 P-5로 갈수록 150~200 $^{\circ}\text{C}$ 사이의 흡열피크가 큰 것은 P-1에서 P-5로 갈수록 보호된 이소시아네이트기가 많아서 보호기가 많이 탈리되기 때문인 것으로 보인다.

공중합체의 표면 에너지. 공중합체의 발수성을 검토하기 위해 슬라이드 글라스 위에 코팅한 5 종류의 공중합체의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 측정한 접촉각을

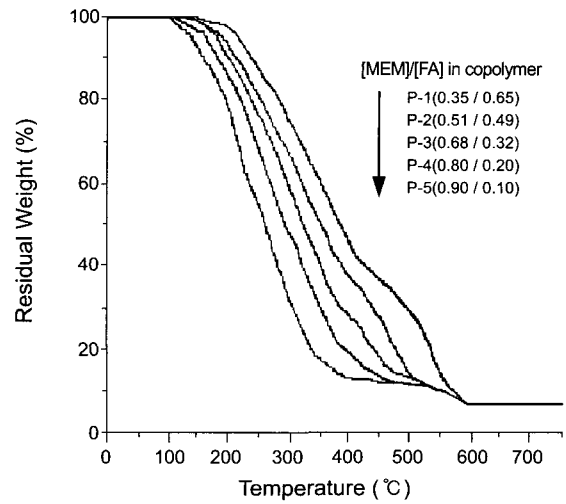


Figure 4. TGA thermograms of poly(MEM-co-FA)s.

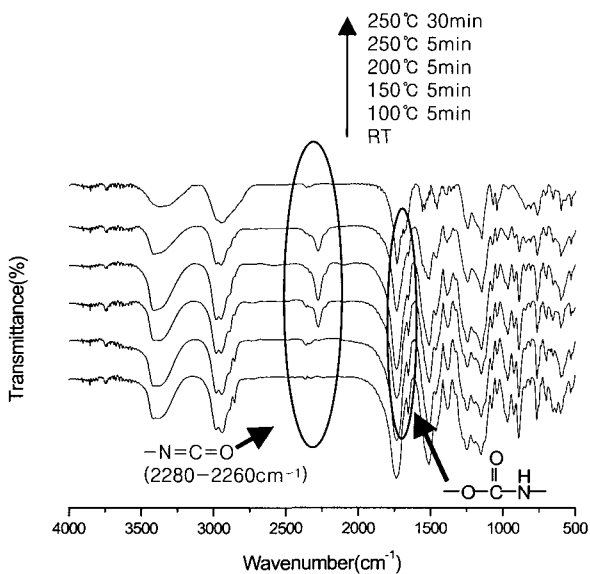


Figure 3. IR spectra of P-5([MEM] / [FA] in copolymer : 0.90/0.10) with heating temperature.

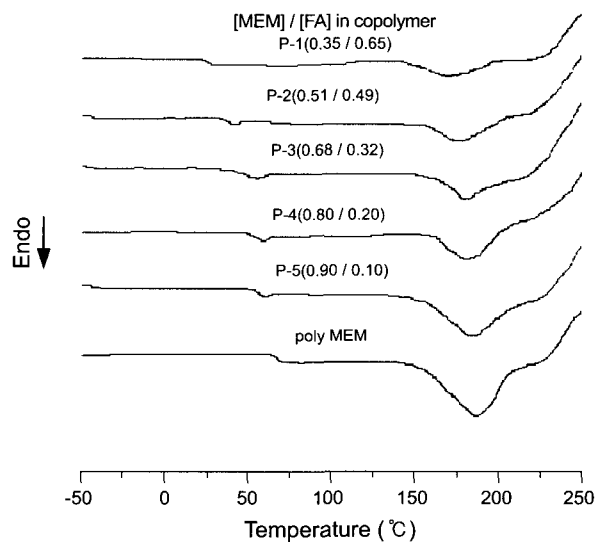


Figure 5. DSC thermograms of poly(MEM-co-FA)s and poly-MEM.

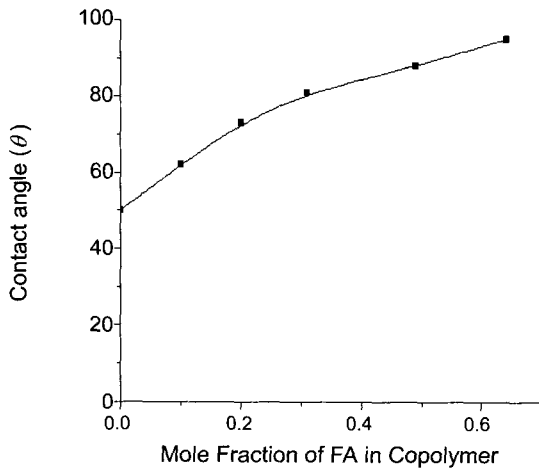


Figure 6. Relation between contact angle of water and FA content for poly(MEM-co-FA).

FA의 함량에 따라 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보는 것처럼 FA의 함량이 증가함에 따라 접촉각이 증가하였다. 이것은 FA의 불소기가 발수성을 증가시킨다는 것을 뜻한다. P-1 시료 즉 MEM을 35 mol%하고 FA는 65 mol%를 함유하는 공중합체의 물에 대한 접촉각은 95° 정도였다. 만약 MEM의 함유량을 P-1보다 적게 하고 FA의 함유량을 많이하면 발수성이 증대되어 발수성 고분자가 되고 MEM을 적지만 함유하기 때문에 이 고분자는 결국 반응형 발수성 고분자가 될 것이다.

4. 결론

AIBN을 개시제로 사용하여 MEM과 FA를 MEK중에서 보호된 이소시아네이트기와 불소화 알킬기를 가지는 공중합체를 합성하였다. 이 공중합체의 MEM과 FA의 함량을 NMR로 분석하였고 이 결과를 이용하여 Kelen-Tüdös 플롯하여 공중합의 MEM (1)과 FA (2)의 단량체 반응성비를 구하였는데 그 값은 $r_1=1.59$ 였고 $r_2=0.50$ 였다. 이 결과는 MEM이 FA보다 반응성이 큰 것을 의미하고 또한 이 공중합체는 랜덤 공중합체에 가깝다는 것을 뜻한다. 이 고분자의 수평균 분자량은 FA의 공급조성이 증가함에 따라 39400에서 72400으로 증가하였다. 보호된 이소시아네이트기는 150 °C 이상의 온도에서 이소시아네이트기로 재생되었다. 유리 전이 온도는 MEM의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. FA를 65 mol% 함유하는 공중합체의 물에 대한 접촉각은 95° 정도였다. 따

라서 FA를 더 많이 함유하고 MEM을 더 적게 함유하는 고분자는 내구 발수성 고분자가 될 수 있을 것이다.

References

1. R. L. Cottingham, E. G. Shafrin, and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **62**, 513 (1958).
2. E. G. Shafrin and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 740 (1962).
3. M. K. Bernett and W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1207 (1962).
4. D. K. Kim, S. B. Lee, and K. S. Doh, *J. Colloid Interf. Sci.*, **205**, 417 (1998).
5. K. Stahler, J. Selb, and F. Candau, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 860 (1998).
6. K. Stahler, J. Selb, P. Barthelemy, B. Pucci, and F. Candau, *Langmuir*, **14**, 4765 (1998).
7. R. R. Thomas, K. G. Lloyd, K. M. Stika, L. E. Stephanes, G. S. Magallanes, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. Ei-Assaser, *Macromolecules*, **33**, 8828 (2000).
8. J. Tsibouklis, M. Stone, A. A. Thorpe, P. Graham, T. G. Nevell, and R. J. Ewen, *Langmuir*, **15**, 7076 (1999).
9. V. Castelvetro, A. Manariti, C. De Vita, and F. Ciardelli, *Macromol. Symp.*, **187**, 165 (2002).
10. J. Wang, G. Mao, C. K. Ober, and E. J. Kramer, *Macromolecules*, **30**, 1906 (1997).
11. I. J. Park, S. B. Lee, and C. K. Choi, *Macromolecules*, **31**, 7555 (1998).
12. D. K. Kim, S. B. Lee, K. S. Doh, and Y. W. Nam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2029 (1999).
13. M. A. Hillmyer and T. P. Lodge, *J. Polym. Sci.; Polym. Chem.*, **40**, 1 (2002).
14. J. W. Ha, I. J. Park, S. B. Lee, and D. K. Kim, *Macromolecules*, **35**, 6811 (2002).
15. Y. Yukawa, M. Yabuta, and A. Tominaga, *Prog. Org. Coat.*, **24**, 359 (1994).
16. T. Sadoun, G. Clouet, and J. Brossas, *Makromol. Chem.*, **188**, 1367 (1987).
17. G. Clouet and T. Sadoun, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A29**, 939 (1992).
18. T. Kelen and F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9**, 1 (1975).
19. C. L. Sandberg and F. A. Bovey, *J. Polym. Sci.*, **15**, 553 (1955).
20. Y. Yukawa, M. Yabuta, and A. Tominaga, *Prog. Org. Coat.*, **24**, 359 (1994).
21. S. S. Kim, S. W. Lee, J. L. Haw, and W. S. Huh, *Polymer (Korea)*, **26**, 9 (2002).