불소함유 에폭시 수지의 합성, 경화 거동 및 유변학적 특성

박수진†·김범용·이재락·신재섭*
한국화학연구원 화학소재연구부, *충북대학교 화학과
(2002년 12월 28일 접수, 2003년 3월 16일 채택)

Synthesis, Cure Behavior, and Rheological Properties of Fluorine-Containing Epoxy Resins

Soo-Jin Park†, Fan-Long Jin, Jae-Rock Lee, and Jae-Sup Shin*
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. BOX 107, Yusong, Daejon 305-600, Korea
**Department of Chemistry, Chungbuk National University,*
Chongju, Chungbuk 361-763, Korea
†*e-mail : psjin@krict.re.kr*
(Received December 28, 2002;accepted March 16, 2003)

초록 : 피리딘을 촉매로 사용하여 2-chloro-α,α,α-trifluorotoluene과 glycerol diglycidyl ether를 반응시켜 불소함유 에폭시 수지인 2-trifluorotoluene diglycidylether (FER)을 합성하였다. FER/DDM 시스템의 경화 거동은 동적 DSC와 등온 DSC 열분석을 통하여 알아보았으며, Flynn-Wall-Ozawa식을 사용하여 경화 활성화 에너지 (E_a)를 계산하였다. 또한, 본 시스템의 유변학적 특성은 레오미터를 이용하여 등온 조건하에서 고찰하였으며, Arrhenius식을 사용하여 젤화 시간과 경화 온도에 의해 가교 활성화 에너지 (E_c)를 구하였다. 실험 결과, FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR 분광법 분석을 통하여 합성한 수지의 화학 구조를 확인하였으며, FER/DDM 시스템의 E_a는 53.4 kJ/mol이었으며, 경화 반응의 전환율과 전환 속도는 경화 온도가 높을수록 높은 값을 나타내었다. 시스템의 E_c는 41.6 kJ/mol이었으며, 경화 온도가 높을수록 젤화 시간이 단축되었다.

ABSTRACT : The fluorine-containing epoxy resin, 2-trifluorotoluene diglycidylether (FER) was prepared by reaction of 2-chloro-α,α,α-trifluorotoluene with glycerol diglycidylether in the presence of pyridine catalyst. Curing behavior of FER/DDM system was investigated using dynamic and isothermal DSC. Cure activation energy (E_a) was determined by Flynn-Wall-Ozawa's equation. The rheological properties of FER/DDM system were studied under isothermal condition using a rheometer. Cross-linking activation energy (E_c) was determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. As a result, the chemical structure of FER was confirmed by FT-IR, ^{13}C NMR, and ^{19}F NMR spectroscopy. The cure activation energy of FER/DDM system was 53.4 kJ/mol and conversion and conversion rate were increased with the curing temperature. The cross-linking activation energy of FER/DDM system was 41.6 kJ/mol and gel time was decreased with the curing temperature.

***Keywords* :** *fluorine, epoxy resins, cure behavior, activation energy, rheological properties*.

1. 서론

불소원자는 다른 원자에 비해 원자 반경이 작고 강한 전기 음성도를 가지고 있으며 결합 에너지가 크기 때문에 불소함유 고분자는 고온 안정성, 내화학성, 내산화성, 내후성과 발수성이 우수하며, 표면 장력, 마찰 계수, 굴절률 및 유전율이 낮은 특성을 가지고 있다.[1] 이러한 독특한 특성으로 인하여 불소함유 고분자는 많은 연구자들의 관심을 끌게 되었으며, 또한 다양한 종류의 불소함유 고분자들이 개발되어 왔다. 불소함유 고분자는 일상 생활용 코팅제로부터 화학공업의 liner, 파이프, 자동차의 연료 튜브, 광통신용 광섬유, 전자재료용 내열성

고분자, 우주항공용 윤활제 및 코팅제 등에 이르기까지 다종다양한 용도에 사용되고 있다.[2,3]

불소함유 고분자 중 trifluoromethyl (CF_3) 기를 주사슬 또는 측쇄에 도입시킨 고분자는 우수한 내화학성, 열안정성, 기계적 물성, 표면 및 광학 특성을 나타내기 때문에 CF_3 기를 함유한 수지의 합성 및 열적 물성, 기계적 특성, 그리고 표면 특성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 주사슬에 CF_3 기를 도입한 acrylic monomer,[4] dimethacrylate,[5] poly(imide amide),[6] polyether azomethine,[7] bisphenol AF,[8] polybenzothiazole,[9,10] 측쇄에 CF_3 기를 도입한 polyimide,[11] 그리고 CF_3 기를 함유한 에폭시 수지 등의[12] 합성 연구와 합성한 수지를 이용한 시스템의 유리 전이 온도, 열안정성, 내습성, 기계적 물성, 내화학성, 표면 특성, 그리고 광학 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 이러한 물성이 우수한 불소함유 수지의 합성 및 물성에 관한 연구를 통하여 새로운 재료를 개발하고 있는 중이다.[12]

따라서, 본 연구에서는 pyridine 촉매 하에서 2-chloro-α,α,α-trifluorotoluene (CTFT)과 glycerol diglycidyl ether (GDE)를 반응시켜 CF_3 기를 함유한 에폭시 수지, 2-trifluorotoluene diglycidylether (FER)을 합성한 후, FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR 분광법을 이용하여 합성한 FER의 화학적 구조를 확인하였다. 또한, 시차 주사 열량 분석 (DSC)과 레오미터 실험을 통하여 아민계 경화제인 4,4'-diaminodiphenol methane (DDM)에 의한 FER 수지의 경화거동 및 유변학적 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

재료. 2-Chloro-α,α,α-trifluorotoluene (CTFT)은 Lancaster사의 일급 시약 (함량＝99%), glycerol diglycidyl ether (GDE)는 Aldrich사의 일급 시약, pyridine은 Junsei사의 일급 시약 (함량＝99.5%), hydroquinone은 Aldrich사의 일급 시약 (함량＝99%), 그리고 경화제 DDM은 Aldrich사의 일급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용된 단량체와 경화제 DDM의 화학 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

수지 합성. CTFT (27.1 g, 0.15 mol), GDE (30.6 g, 0.15 mol), pyridine (0.28 g) 및 hydroquinone (0.12 g)을 온도계와 교반기가 달린 500 mL 반응기에 넣고 30 ℃까지 가열한 다음 질소 분위기 하에서 24시간 교반하여 반응시켰다. 생성물을 여과한 후 100 ℃, 진공에서 증류하여 수율 80% 이상의 불소함유 에폭시 수지 (FER)를 얻었다. 합성된 수지의 화학구조를 FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR를 통하여 확인하였다.

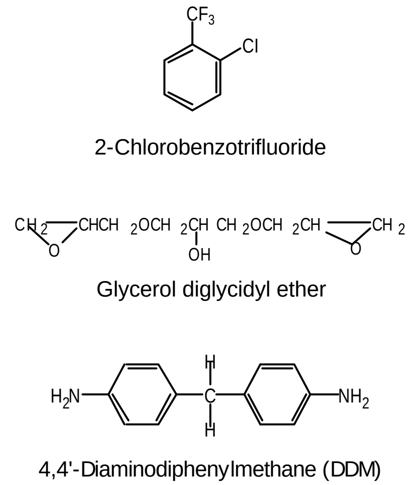


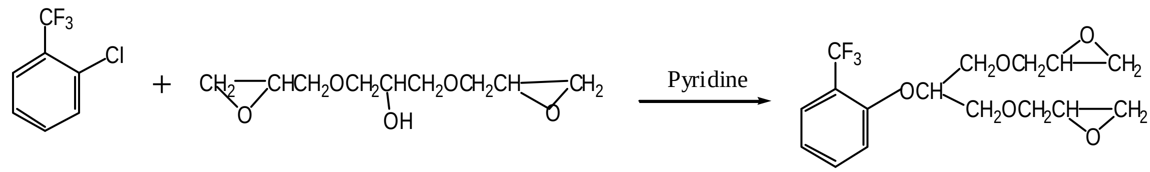
Figure 1. Chemical structures of the materials used.

시편 제조. 에폭시 수지 (FER)를 완전히 녹인 후 80 ℃의 온도에서 당량 비율 1:1로 경화제와 혼합하여 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시킨 후 진공 오븐에서 감압하여 기포 등을 탈기시켰다. 혼합한 시료를 실리콘 고무를 간격판으로 한 스테인레스 몰드에 주입한 후 대류 오븐에서 경화를 시켰다. 경화 조건은 100 ℃ 2시간, 120 ℃ 2시간, 그리고 140 ℃ 2시간의 3단계의 경화 사이클을 적용하였다.

구조 분석. FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR 분광법을 이용하여 단량체와 합성한 에폭시 수지의 구조를 확인하였다. FT-IR 분석은 Bio-Rad사의 digilab FTS-165형 적외선 분광분석기를 사용하여 KBr pellet 법으로 400 4000 cm^{-1}의 범위에서 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. ^{13}C NMR과 ^{19}F NMR 분석은 아세톤-d_6를 용매로 사용하였으며, BRUKER사의 DRX300 spectrometer를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다.

DSC에 의한 열분석. FER/DDM 시스템의 경화 반응 속도는 시차 주사 열량계 (Perkin Elmer, DSC-6)를 사용하여 5, 10, 15, 그리고 20 ℃/min의 승온 속도로 30 mL/min 질소분위기 하에서 측정하였다. 등온 DSC는 80, 90, 그리고 100 ℃의 온도에서 등온경화 실험을 실행하였으며, 각기 다른 경화 온도에서 경화 시간에 따른 시스템의 발열량, 전환율 (α), 그리고 전환 속도 ($d\alpha/dt$)를 측정하였다.

유변학적 특성. 경화 온도가 FER/DDM 시스템의 젤화 시간과 가교 활성화 에너지 (E_c)에 미치는 영향은 원판형 plate를 가지는 레오미터 (Physica, Rheo Lab. MC 100)를 사용하여 저장 탄성률 (G'), 손실 탄성률 (G''), 그리고 $\tan\delta$ 등의 측정을 통하여 고찰하였다. 실험은 등



Scheme 1. Synthetic mechanism of fluorine-containing epoxy resins.

온조건 하에서 진행하였으며, 평형판간의 게이지는 0.5 mm, 진동수는 5 Hz로 고정하였다.

3. 결과 및 토론

에폭시 수지 합성. Pyridine의 촉매 하에서 CTFT와 GDE를 반응시켜 합성한 불소함유 에폭시 수지 FER의 반응 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 또한, 단량체와 합성한 FER의 화학 구조식을 확인하기 위하여 FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR 분광법 분석을 진행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

IR (KBr): ν = 504, 703, 758, 851, 910, 986, 1105, 1256, 1330, 1435, 1458, 1510, 1612, 2877, 2920, 3001, 3058, 3494 cm^{-1}.

^{13}C NMR spectrum: d= 29.2, 43.3, 50.5, 70.6, 78.4, 127.5, 127.7, 131.6, 133.9 ppm.

^{19}F NMR spectrum: d= -61.95 ppm.

Figure 2에 단량체 CTFT, GDE와 합성한 에폭시 수지 FER의 FT-IR 분석결과를 나타내었다. CTFT의 경우 방향족의 C–H는 3058 cm^{-1}에서, 방향족의 C=C는 1612 cm^{-1}에서, CF_3 기의 흡수 스펙트럼은 1105 cm^{-1}에서 각각 나타났다. 또한, GDE의 경우에는 에폭시기의 C–O–C의 변형 진동은 851와 910 cm^{-1}에서, 에폭시기의 C–C 진동은 1256 cm^{-1}에서 각각 나타났다. CTFT에서만 나타나던 방향족의 C–H, C=C, 그리고 CF_3 기의 특성 피이크와 GDE에서만 나타나던 에폭시기의 C–O–C와 C–C 특성 피이크가 합성한 FER 수지에서 뚜렷하게 나타남을 확인하였다.[13]

Figure 3에 나타낸 ^{13}C NMR spectra 분석 결과에서 CTFT의 경우 134 127.5 ppm에서 에폭시 수지의 벤젠환을 나타내었으며, 127.7 ppm에서는 CF_3 기를 나타내었다. GDE의 경우에는 43.3 ppm에서는 말단의 에폭시기의 CH_2 피이크, 50.5 ppm에서는 에폭시기의 CH 피이크, 70.6 ppm에서는 OCH_2 피이크, 그리고 78.4 ppm에서는 CHO 피이크를 각각 나타났다. CTFT에서만 나타나던 방향족의 특성 피이크와 CF_3 기의 특성 피이크, 그리고 GDE에서만 나타나던 에폭시기의 특성 피이크가 동시에 합성한 수지에서 뚜렷하게 나타났다.[14]

또한, Figure 4의 ^{19}F NMR spectra 분석 결과에서 CTFT에서 관찰되었던 $–CF_3$ (–61.95 ppm) 특성 피이크가 합성한 수지에서도 나타났다. 이와 같이 FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR 분석을 통하여 불소함유 에폭시 수지가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

동적 DSC를 이용한 열분석. DSC 열분석을 통하여 고찰한 FER/DDM 시스템의 경화 거동을 Figure 5에 나타내었으며, 이 열분석도로부터 구한 경화 개시 온도

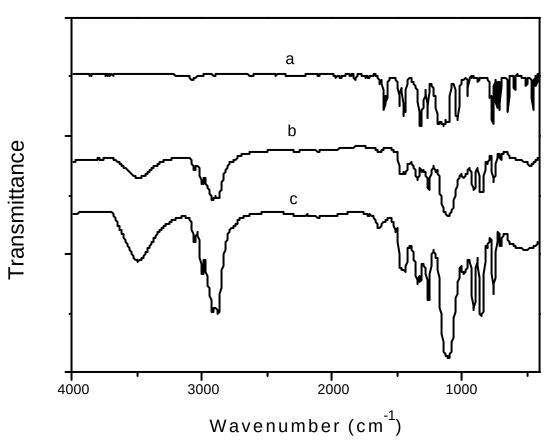


Figure 2. FT-IR spectra of fluorine-containing epoxy resins. (a) CBTF, (b) GDE, and (c) FER.

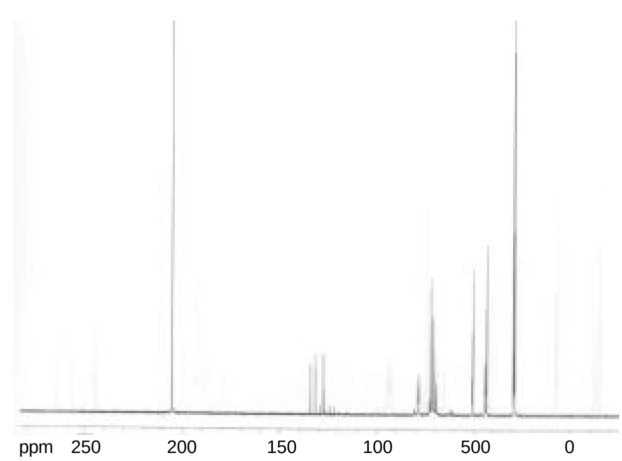


Figure 3. ^{13}C NMR spectrum of fluorine-containing epoxy resins.

(T_i), 최대 발열 피이크시의 온도 (T_p), 경화 종료 온도 (T_f), 경화반응의 발열량 등의 열분석 데이터를 정리하여 Table 1에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 경화제 DDM에 의한 시스템의 T_i, T_p, 그리고 T_f는 승온 속도가 증가함에 따라 증가하였으나, 경화시의 발열량은 감소하였다.

경화 속도는 온도의 함수로서 속도 상수가 Arrhenius 식에 따른다고 가정하면 Flynn-Wall-Ozawa식 (1)을 사용하여 경화 활성화 에너지 (E_a)를 구할 수 있다.[15]

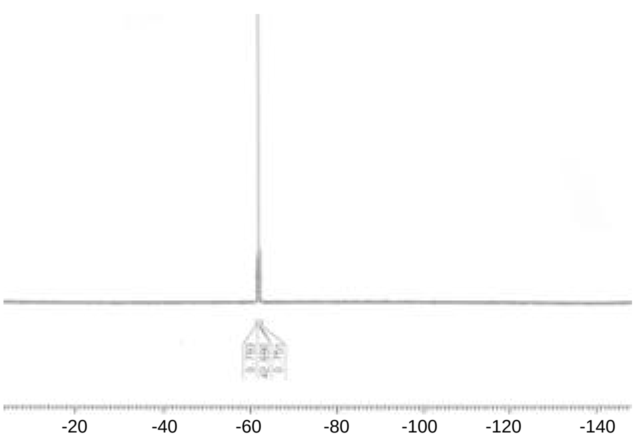


Figure 4. ^{19}F NMR spectrum of fluorine-containing epoxy resins.

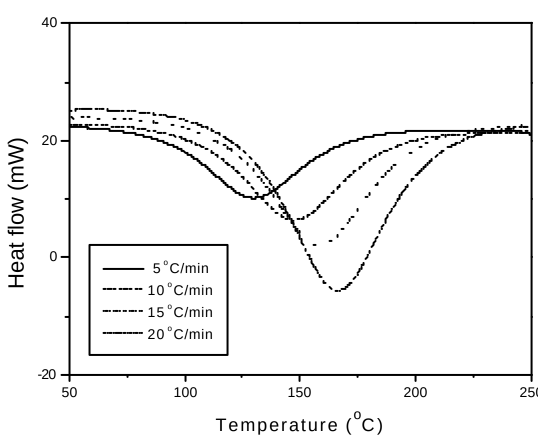


Figure 5. Dynamic DSC thermogram of FER/DDM system.

Table 1. DSC Thermogram Data of FER/DDM System at Different Heating Rates

heating rate (℃/min)	initiation of curing temperature T_i (℃)	maximum peak temperature T_p (℃)	final curing temperature T_f (℃)	ΔH (J/g)
5	49	130	210	416.2
10	62	147	231	415.6
15	71	159	243	412.7
20	77	166	247	394.9

$$\ln q = \ln\left(\frac{AE_a}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.33 - 1.052\frac{E_a}{RT_p} \qquad (1)$$

여기서, q는 승온 속도, A는 지수앞 인자, T_p은 최대 발열 피이크시의 온도, $g(\alpha)$는 전환율에 의존하는 항, 그리고 R은 기체 상수를 각각 나타낸다.

식 (1)에 기초하여 각각의 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 $\ln q$ *vs.* $1/T_m$의 관계에 의한 그래프의 기울기 ($-1.052E_a/R$)로부터 E_a를 계산하여 Table 2에 나타내었으며, 그 값은 53.4 kJ/mol이었다.

등온 DSC에 의한 열분석. 등온 DSC 열분석법을 사용하여 각기 다른 경화 온도에서 발생하는 발열량의 변화를 통하여 FER/DDM 시스템의 경화 특성을 고찰하였다. 일반적으로 데이터 분석이나 동력학 인자 등을 유도해 내는데 있어서 등온 모드가 동적 모드보다 단순성과 신뢰성을 기대할 수 있다고 알려져 있다.[16]

Figure 6에 FER/DDM 시스템의 각기 다른 경화 온도에서의 경화 시간에 따른 경화 반응의 발열피이크의 변화를 나타내었다. 결과에서처럼 경화 온도가 높아질수록 발열 피이크가 커지고 경화 반응 속도가 빨라짐을 알 수 있다.

경화 반응의 전환율 (α)은 경화 시간의 함수로서, 식 (2)를 사용하여 구하였다.

Table 2. Cure Activation Energy (E_a) of FER/DDM System

kinetic factor	heating rate (℃/min) 5	10	15	20	E_a (kJ/mol)
$1/T\times10^3$	2.48	2.38	2.32	2.28	53.4
$\ln q$	1.61	2.30	2.72	2.99	

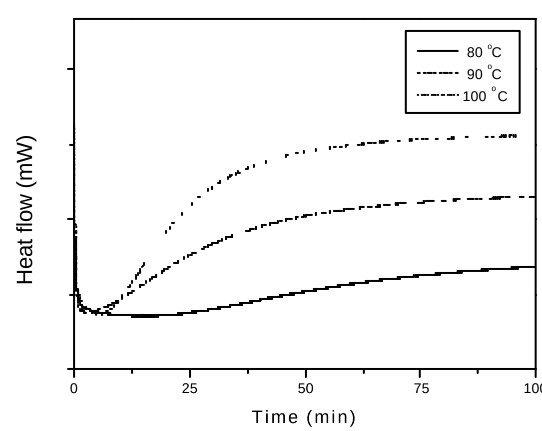


Figure 6. DSC thermograms of FER/DDM system at various cure temperatures.

$$a = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \times 100\,(\%) \qquad (2)$$

여기서, DH_t는 시간 t까지의 발열량, DH_R은 모든 반응기들의 전체 반응열을 나타낸다.

DH_t는 dH/dt를 적분하여 직접적으로 구하였으며, 등온 발열량과 잔여량의 합이 같은 반응에서는 동적 발열량보다 작아지기 때문에 전체 발열량 DH_t을 동적 DSC 분석에 의해 구한 발열량으로 하여 전환율과 전환 속도를 구하였다.[17]

Figure 7은 식 (2)로부터 구한 FER/DDM 시스템의 전환율과 시간의 관계를 나타낸 것으로서, 경화 온도가 높을수록 높은 전환율을 보이고 짧은 시간에 평형 상태에 도달하였으며, 가장 높은 경화 온도인 100 ℃에서 최대값 0.93의 전환율을 나타내었다. 이는 경화 온도가 증가함에 따라 에폭시 수지와 경화제 사이의 반응 활성점의 증가로 인하여 상대적으로 짧은 시간에 네트워크 구조를 형성하기 때문이라 사료된다.

경화 반응 속도는 열생성 속도 dH/dt와 직접적으로 비례하는데 시간 t에서의 전환 속도 (da/dt)는 다음 식 (3)에 의해서 구할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)}{DH_R} \qquad (3)$$

여기서, dH/dt는 시간 t에서 발열량의 미분 값을 나타낸다.

Figure 8은 식 (3)으로부터 구한 FER/DDM 시스템의 전환속도와 시간과의 관계를 나타낸 것으로서, 전환속도는 시간에 따라 증가하다가 최대값을 지난 후 감소하며, 고온의 등온 경화 반응일수록 전환 속도 피이크가 커지고 보다 짧은 시간에 최대 전환 속도를 나타내었다.[18] 또한, 경화 온도가 낮아질수록 피이크가 오른쪽으로 이동함을 확인할 수 있는데, 이는 에폭시 수지가 경화되어질 때 온도가 낮으면 분절 운동이 감소하게 되고 화학적인 반응을 감소시켜 전체 반응 속도가 감소하기 때문으로 관찰된다.

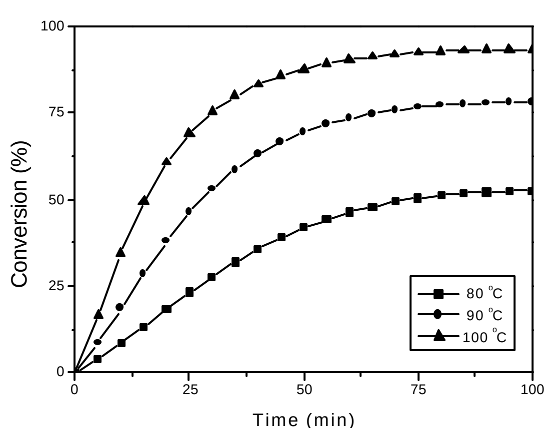


Figure 7. Conversion *vs*. cure temperature of FER/DDM system.

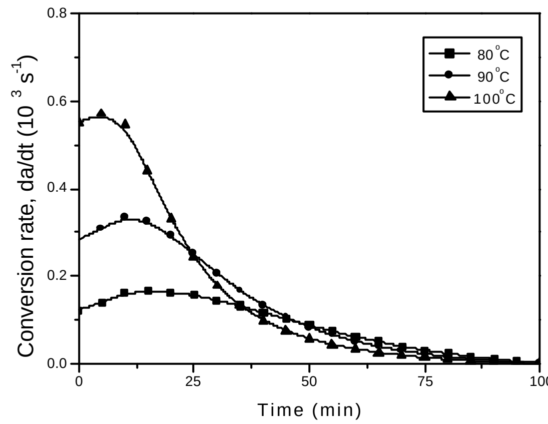


Figure 8. Conversion rate *vs*. cure temperature of FER/DDM system.

유변학적 특성. 등온 경화는 일정 주파수 하에서 저장 탄성률 (G¢), 손실 탄성률 (G²)이 경화 시간의 함수로 측정된다. 일반적으로 에폭시 수지와 같이 단계적 중합에 의해 경화 반응이 일어나는 물질의 겔화 시간은 G¢과 G²이 일치하는 점, 즉 tanδ=G²/G¢가 1이 될 때의 시간을 말하는데, 이 점에서 에폭시 수지의 네트워크 구조가 이루어진다고 알려져 있다.[19]

Figure 9에 100, 110, 120, 130 ℃의 등온 경화 조건 하에서 경화시간에 따른 FER/DDM 시스템의 G¢ 및 G²의 변화를 나타내었으며, 각각의 그래프로부터 겔화 시간을 측정하여 Table 3에 정리하였다. 결과에서 알 수 있듯이 겔화 시간은 경화 온도에 의존하며, 경화 온도가 높을수록 겔화 시간이 단축되었다. 또한, 경화 반응 초기에는 G² 값이 G¢ 값보다 높은 값을 나타내었으나 겔화점 이후에는 G¢ 값이 G² 값보다 더 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다.

E_c는 각기 다른 경화 온도에서의 겔화 시간의 측정을 통하여 구할 수 있으며,[20] 겔화점 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게 되며 그 네트워크 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있다. 따라서 아래와 같은 적분식에 의해서 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot f(\alpha) \cdot \exp\left(\frac{-E_c}{RT}\right) \qquad (4)$$

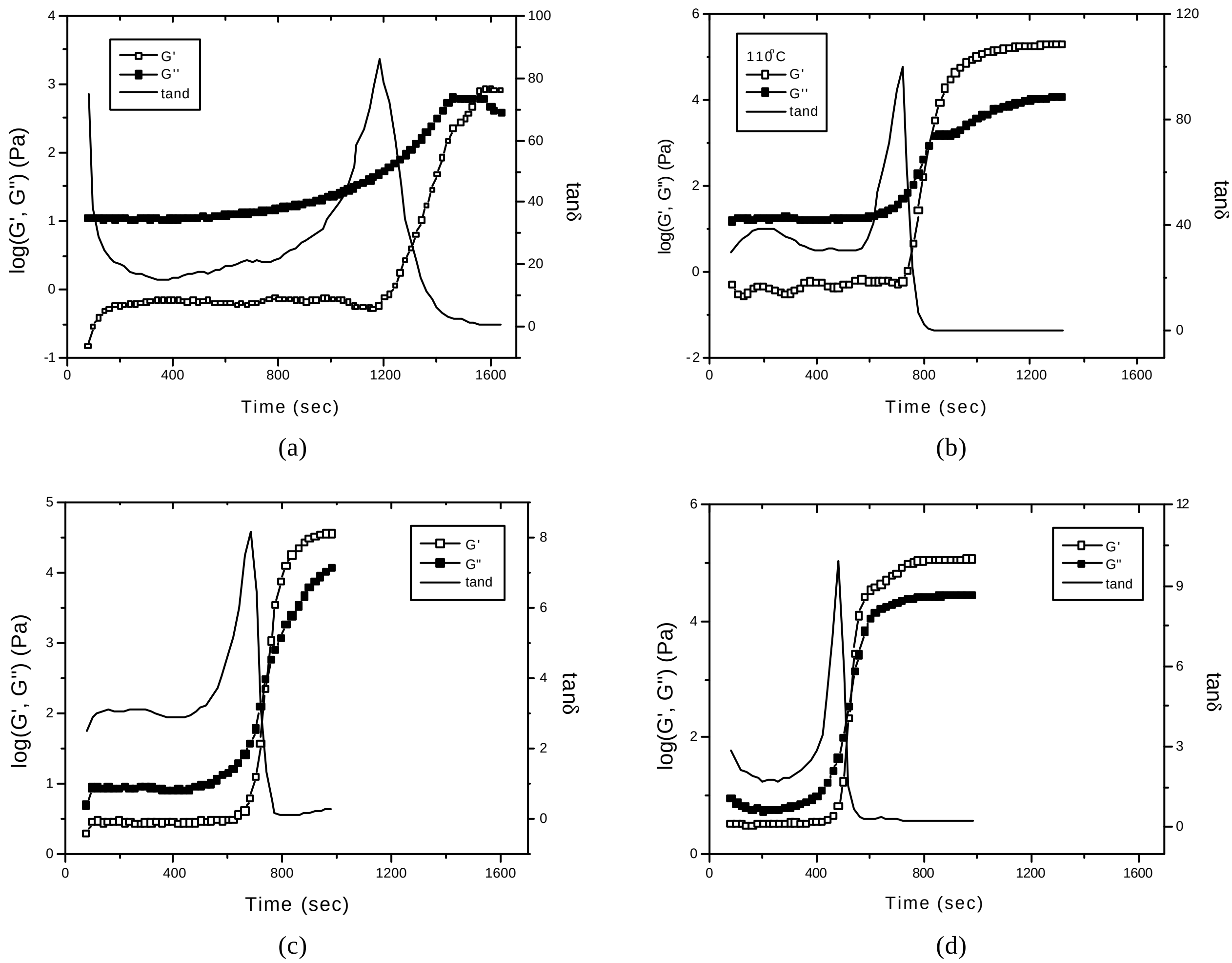


Figure 9. Plots of G', G'', and tan δ *vs*. time of FER/DDM system. (a) 100 ℃, (b) 110 ℃, (c) 120 ℃, and (d) 130 ℃.

$$\ln t_c = [\ln(\int_0^{\alpha_c} \frac{d\alpha}{f(\alpha)}) - \ln A] + \frac{E_c}{RT} \quad (5)$$

젤화점에서 전환량은 온도와 무관하다고 예상되어지므로[21] 식 (5)는 다음과 같이 단순화될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (6)$$

여기서, t_c는 젤화 시간, R는 기체 상수, T는 경화 온도, 그리고 C는 상수를 각각 나타낸다.

Table 3의 경화 온도 및 젤화 시간과 식 (6)을 사용하여 lnt_c *vs*. 1/T의 관계에 의한 그래프의 기울기 (E_c/R)로부터 E_c를 구하여 Table 4에 나타내었고, 그 값은 41.6 kJ/mol을 나타내었다. 위와 같이 젤화 시간에 의하여 얻어진 E_c는 Flynn-Wall-Ozawa식을 사용하여 구해진 E_a보다 낮은 값을 나타내었는데, 이는 각기 다른 동력학 모델을 사용한데 기인하는 것으로 판단된다.[22]

Table 3. Gel Times of FER/DDM System

reaction temperature (℃)	100	110	120	130
gel time (sec)	1546	826	749	529

Table 4. Cross-linking Activation Energy (E_c) of FER/DDM System

kinetic factor	curing temperature (℃)				E_c (kJ/mol)
	100	110	120	130	
$1/T$ (×10^3)	2.68	2.61	2.54	2.48	41.6
$\ln t_c$	7.34	6.72	6.62	6.27	

4. 결론

본 연구에서는 불소함유 에폭시 수지, 2-trifluoro toluene diglycidylether (FER)을 합성하였으며, DDM을 경화제로 사용하여 DSC와 레오미터 분석에 의한 FER/DDM 시스템의 경화 거동 및 유변학적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1) FT-IR, ^{13}C NMR, 그리고 ^{19}F NMR 분광법 분석에 의해 합성한 수지의 화학 구조식 및 불소기 (CF_3)를 함유하고 있음을 확인하였다.

2) 동적 DSC 분석 결과, FER/DDM 시스템의 활성화 에너지(E_a)는 53.4 kJ/mol이었으며, 등온 DSC에서 전환율과 전환 속도는 경화 온도가 높을수록 높은 값을 나타내었다.

3) 레오미터 분석 결과, 경화 온도가 높을수록 젤화 시간이 단축되었으며, 가교 활성화 에너지 (E_c)는 41.6 kJ/mol을 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 2001년도 21C 프론티어 연구개발 사업비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. T. Endo, *Development and Applications of New Reactive Monomers*, CMC, Tokyo, 1993.
2. J. M. Charrier, *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites*, Hanser Publishers, New York, 1991.
3. E. S. Wilks, *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications*, Wiley-Vch, New York, 2001.
4. R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Messori, F. Pilati, A. Priola, C. Tonelli, and M. Toselli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 651 (2000).
5. J. W. Stansbury and J. M. Antonucci, *Dent. Mater.*, **15**, 166 (1999).
6. E. Hamciuc, C. Hamciuc, I. Sava, M. Sava, and M. Bruma, *Macromol. Mater. Eng.*, **283**, 36 (2000).
7. P. K. Gutch, S. Banerjee, D. C. Gupta, and D. K. Jaiswal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 383 (2001).
8. Y. Saegusa and T. Sakai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1873 (2000).
9. Y. Saegusa, M. Horikiri, D. Sakai, and S. Nakamura, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **36**, 429 (1998).
10. K. Xie, S. Y. Zhang, J. G. Liu, M. H. He, and S. Y. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 2581 (2001).
11. J. G. Liu, M. H. He, Z. X. Li, Z. G. Qian, F. S. Wang, and S. Y. Yang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 1572 (2002).
12. R. Bongiovanni, G. Malucelli, A. Pollicino, and A. Priola, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 979 (1997).
13. V. Castelvetro, L. Montagnini, Mirabello, M. Aglietto, and E. Passaglia, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 32 (2001).
14. A. A. Ribeiro, *Magn. Reson. Chem.*, **35**, 215 (1997).
15. Ozawa, *T. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
16. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
17. D. N. Waters and J. L. Paddy, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
18. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 2945 (2000).
19. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 184 (2001).
20. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).
21. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).
22. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).