

기능성 엘라스토머를 이용한 선형 폴리페닐렌 설파이드의 개질 및 그 특성

김성기 · 홍인권* · 이상목*[†]

SK케미칼 화학연구소, *단국대학교 화학공학과

(2013년 2월 13일 접수, 2013년 3월 12일 수정, 2013년 3월 15일 채택)

Modification of Linear Polyphenylene Sulfide with Functional Elastomers and Its Properties

Sungki Kim, In-Kwon Hong*, and Sangmook Lee*[†]

SK Chemicals R&D Center, 686 Sampyong-dong, Bundang-gu, Songnam-si, Gyeonggi-do 463-400, Korea

*Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126 Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received February 13, 2013; Revised March 12, 2013; Accepted March 15, 2013)

초록: 장기내열성과 파단신율이 우수한 블렌드 수지를 개발하고자 polyphenylene sulfide(PPS)에 7종류의 elastomer를 용융혼합하여 그 가능성을 조사해 보았다. PPS/elastomer(90/10, 80/20, 70/30) 블렌드를 제조한 후 시험편을 압축성형 또는 sheet를 제조하여 capillary rheometer, UTM, impact tester, SEM 등으로 유변학적 거동, 기계적 특성 및 모폴로지를 측정하였고 오븐에서 일주일간 열을 가한 후 다시 기계적 특성을 측정하였다. 열을 가하기 전의 인장강도는 elastomer 종류에 관계없이 비슷하였고 파단신율은 m-EVA의 경우가 가장 큰 값을 보였다. Elastomer 첨가량을 증가시키면 따라 신율이 증가하였는데 30 wt%정도 첨가 시 박리가 발생하였다. 오븐테스트 이후에는 인장강도는 더 증가한 반면에 신율은 급격히 감소하였다. 상기의 elastomer들이 PPS와 부분적인 상용성이 있는 것으로 보이는 바 소량의 elastomer 첨가 만으로도 PPS 가공과 관련된 여러 문제 등을 해결할 수 있어 다양한 그레이드의 개발에 적극 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract: In order to develop the blends with good long-term thermal stability and tensile elongation, the blends of polyphenylene sulfide (PPS) and 7 kinds of elastomer were tested. PPS/elastomer (90/10, 80/20, 70/30) blend samples were prepared by compression molding after twin screw extrusion or punching after sheet extrusion. Rheological, mechanical property and morphology of the blends were analyzed by capillary rheometer, UTM, impact tester, and SEM. For long-term thermal stability tests, the mechanical properties were measured again after the samples were stored in a convection oven for a week. The tensile strengths were almost same regardless of kinds of elastomer and the tensile elongation was the maximum for the PPS/m-EVA blend. As the content of elastomer increased, the elongation increased but delamination occurred at 30 wt% of elastomer content. The tensile strength increased but the elongation decreased seriously after thermal aging. Many problems related with PPS processing could be solved by adding a small amount of the elastomers partially compatible with PPS and it would be applicable to develop various PPS grades.

Keywords: polyphenylene sulfide, elastomer, thermal stability, elongation, blends.

서론

Polyphenylene sulfide(PPS)는 물성들의 뛰어난 조합을 갖는 엔지니어링 플라스틱으로 내열성, 내약품성, 정교한 성형성, 치수안정성, 우수한 전기적 특성, 난연성, 우수한 강도, 내크리프성, 다양한 충전제 및 강화제에 대한 친화성, 그리고 용이한 가공성 등의 특징이 있다. 그러나 선형 PPS 자체로는

낮은 melt strength로 인하여 압출이 곤란하고 high shear에서의 낮은 점도로 인하여 사출 시 flash가 발생하여 성형이 어렵다. 따라서 다른 수지나 첨가제를 이용하여 melt strength를 강화한 압출 그레이드를 개발하고 high shear에서는 점도가 상대적으로 덜 낮고 low shear에서는 잘 흐르는 사출 그레이드를 개발하는 것이 필수적이다. 압출 그레이드 중 여러 용도에서 충분한 파단신율이 요구되며 일부는 장기내열성이 추가로 요구된다. 용도에 따라 많은 PPS의 개질 연구가 있었는데 크게 PPS/TPE 이원블렌드 또는 polyphenylene sulfide/polyolefine/thermoplastic elastomer(PPS/PO/TPE) 삼원블렌드를

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s_mlee@naver.com

통해서 PPS의 flexibility를 개선하고자 하였다. 불량한 상용성을 극복하기 위해서 상용화제를 첨가한 경우도 있었고 PPS 자체를 개질(e.g., isocyanate, acid)하거나 PO 및 TPE에 반응기(e.g., maleic anhydride, glycidyl methacrylate)가 붙어있는 것을 사용하기도 하였다.¹⁻⁵ 최근에는 친환경적인 소재로의 경향을 보이고 있고 주요 이슈로는 난연성, 저연성, 저산성가스, 저독성 등을 들 수 있다.⁶⁻²² 이에 본 연구에서는 장기내열성과 파단신율이 우수한 블렌드 수지를 개발하고자 PPS에 7종류의 elastomer를 용융혼합하여 그 가능성을 조사해 보았다.

실 험

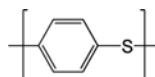
원료. PPS로는 미국 Celanese사와 중국 Daeyang사 제품을 사용하였다. Elastomer로는 Arkema사의 modified ethylene-vinyl acetate(m-EVA)인 Lotader, Mitsui chemicals의 maleic anhydride modified ethylene-butene(m-EB)인 Tafmer, Basell사의 polybutene 및 Shell사의 styrene-ethylene/butylene-styrene (SEBS)인 Kraton을 사용하였다. 원료의 특징과 분자구조를 Table 1 및 Scheme 1에 정리하였다.

PPS/Elastomer 블렌드 및 Sheet의 제조. 충분히 건조된 PPS와 저온(40~50 °C)에서 진공 건조한 elastomer 펠렛을 volumetric feeder에 투입하고 corotating twin screw extruder (Haake Rheocord 9000) 및 strand die를 사용하여 압출하였다. 블렌드 조성은 PPS/elastomer: 90/10, 80/20, 70/30으로 제조하였다. 가공온도는 feeding 300 °C/melting 305 °C/metering 305 °C로 하였고 회전속도는 150 rpm으로 하였다. 또한 Maddock mixing zone이 포함된 single screw extruder에 sheet die를 장착하여 sheet를 제조하였다.

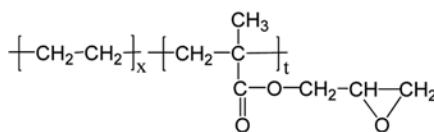
Table 1. Characteristics of Materials

Material	Maker & Grade	Remarks
PPS	Celanese and Daeyang	Linear type -
m-EVA	Arkema Lotader AX8840	Glycidyl methacrylate (8 wt%) Acrylic ester (0 wt%)
	Lotader AX8900	Glycidyl methacrylate (8 wt%) Methyl acrylic ester (24 wt%)
m-EB	Mitsui chemicals Tafmer MH7007	Maleic anhydride modification (0.7 wt%)
	Tafmer MA8510	Maleic anhydride modification (1.0 wt%)
PB	Basell PB-1	-
SEBS	Shell Kraton G1652	Powder
m-SEBS	Shell Kraton FG1901X	Maleic anhydride modification (1.7 %)/can react with amine (-NH ₂)

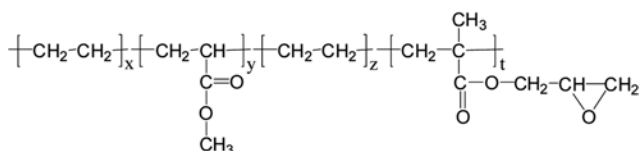
시험편의 제조. 블렌드의 인장 시험편과 충격 시험편은 압축성형기(carver laboratory press)를 이용하여 블렌드 수지 펠렛을 295 °C에서 3분간 유지하여 완전히 용융시켜 제조하였고 이를 convection oven에서 150 °C, 1시간 동안 annealing 시킨 후 사용하였다. Sheet의 경우 machine direction(MD)와 transverse direction(TD)에 대해 각각 시험편을 punching하여 준비하였다.



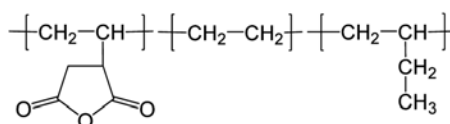
PPS (Celanese or Daeyang)



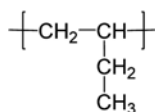
Ethylene-Glycidyl methacrylate copolymer (Lotader AX 8840)



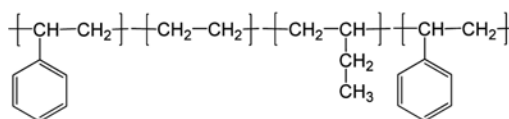
Ethylene-Methyl acrylate-Glycidyl methacrylate terpolymer (Lotader AX 8900)



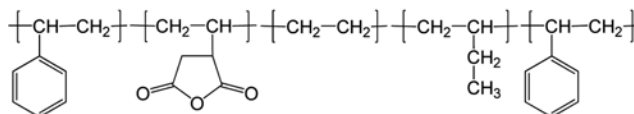
Ethylene-Butene-Maleic anhydride terpolymer (Tafmer MH 7007, MA 8510)



Polybutene-1 (PB-1)



SEBS (Kraton G1652)



Modified SEBS (Kraton FG 1901X)

Scheme 1. Structures of the materials used in this study.

유변학적 거동. 용융 블렌드 제조 시의 토크를 측정하였고 점도는 capillary rheometer(Goettfert, Rheograph 2003)를 300 °C에서 shear rate scanning mode로 운전하여 조사하였다.

기계적 특성. 인장 특성은 Universal testing machine(Lloyd Instrument, LR5K plus)를 사용하여 측정하였다. Gauge length는 20 mm였고 crosshead speed는 50 mm/min였다. 충격강도는 Izod impact tester(Ceast Model 6545)를 이용하였는데 ASTM D256에 따라 2.54 mm(0.1 inch) notch를 만들어서 실험하였다.

모폴로지. Scanning electron microscopy(SEM, Hitachi Model S-2200C)을 사용하여 모폴로지를 관찰하였다. 인장 시험편을 액체질소에 quenching하여 파단한 후 클로로포름을 사용하여 단면을 etching 하여 준비하였다.

장기 내열 특성. 강제순환형 오븐을 158 °C로 설정하여 인장 시험편을 넣고 일주일간 두었다가 꺼내서 위와 같은 조건으로 인장실험을 하였다.

결과 및 토론

유변학적 거동. Elastomer들에 대한 스크린 테스트 목적으로 PPS/elastomer(90/10)에 대해 용융혼련시 측정된 토크값을 Figure 1에 도시하였다. m-EVA를 첨가하였을 때가 다른 elastomer의 경우보다 토크 값이 컸는데 AX8840과 AX8900이 각각 42와 52 N/m로 acrylic ester 함량에 따라 증가하였다. 그 밖에는 PB-1과 FG1901X가 비교적 높은 값을 보였고 m-EB는 maleic anhydride 함량 증가에 따라 토크 값이 증가하였다.

Capillary rheometer를 이용한 블렌드의 점도 거동을 살펴보면 300 °C에서 shear rate sweep을 한 결과 모든 경우에서 전형적인 shear thinning 현상을 보였고 m-EVA를 사용한 예

를 Figure 2에 나타내었다. Elastomer를 첨가한 결과 PPS 단독일 때보다 점도가 두 배 이상 증가하는 것을 볼 수 있었고 acrylic ester 함량이 많을수록 그 정도가 더 커서 AX8900의 경우에는 세 배 정도인 것을 알 수 있었다. 전반적인 경향으로는 shear rate 100~700 sec⁻¹에서 elastomer의 점도거동의 특징인 plateau를 조금 관찰할 수 있었다.

Torque 결과로 보아 모든 elastomer의 점도가 대략 비슷하고 다른 조건들이 모두 동일하다고 가정하면 m-EVA가 그리고 glycidyl methacrylate가 maleic anhydride보다 PPS와 상용성이 좋으며 acrylic ester 함량 증가에 따라 더 좋은 영향을 미칠 수 있다고 예상할 수 있다. Plateau가 끝나는 지점 근처로 shear rate가 약 1000 sec⁻¹부근의 경우에 대해 Figure 3에 PPS의 점도와 함께 비교하였다. 점도는 m-EVA가 다른 elastomer를 첨가하였을 때에 비해 월등하게 점도증가 폭이 컸는데 PPS의 점도가 80 Pa·s인데 비해 AX8840은 140 Pa·s

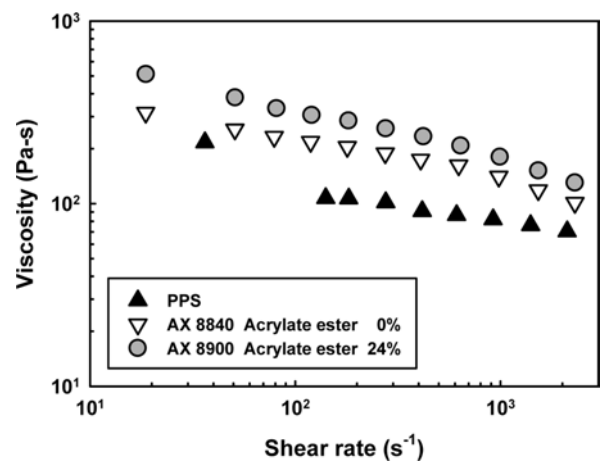


Figure 2. Capillary viscosities of PPS/m-EVA(90/10) blends at 300 °C.

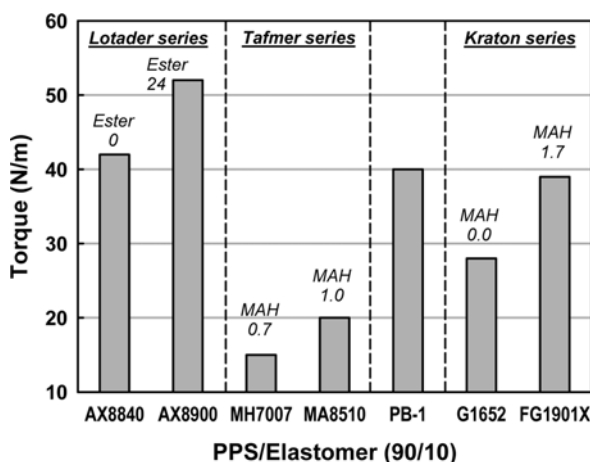


Figure 1. Torques measured during the extrusion of PPS/elastomer (90/10) blends.

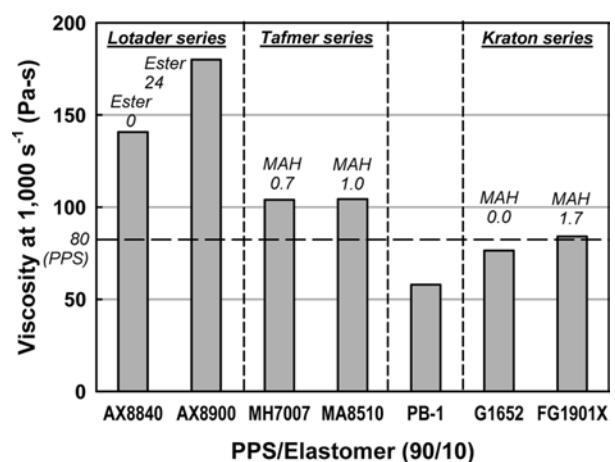


Figure 3. Capillary viscosities of PPS/elastomer(90/10) blends at 300 °C and 1000 sec⁻¹.

부근으로 약 1.7배 정도 증가하였으며 AX8900은 2.2배 정도였다. 그 다음으로는 m-EB, m-SEBS가 뒤를 이었고 PB-1의 경우에는 점도가 오히려 감소하였다. m-EB의 경우 maleic anhydride 함량에 따른 점도 차이는 미미했으며 m-SEBS의 경우는 maleic anhydride 함량이 증가함에 따라 조금 증가를 보였다. 일반적으로 블렌드의 상용성이 있을 때 토크 및 점도가 증가하는 경향이 있다. 본 결과에서는 glycidyl group과 maleic anhydride group이 PPS 말단의 -SH group과 반응하여 블록공중합체를 형성함으로써 블렌드의 상용성을 향상시켰고 함량의 증가에 따라 그 효과가 더 컸다고 판단된다.^{7,23,24}

이러한 elastomer 첨가에 따른 점도의 증가는 다른 측면에서의 PPS의 개질에 활용될 수도 있다. PPS는 압출 시에 낮은 점도 및 용융강도로 인해 가공이 어려운 점이 있고 사출의 경우에는 고전단에서 역시 낮은 동적 점도로 인하여 burr 등이 발생하는 등의 문제점이 있다. 이러한 증상들은 PPS와 상용성이 있고 첨가 시 점도가 증가하는 elastomer를 선정하여 소량 첨가함으로써 상당부분 완화시킬 수 있다고 생각된다.

기계적 물성. Elastomer 종류에 따른 PPS/elastomer(90/10)의 인장강도, 파단신율 및 충격강도를 Table 2에 정리하였다. 인장강도는 MH7007과 FG1901X가 최대값으로 토크 및 점도데이터와 다른 결과를 보였으나, 전체적인 값은 45~53 MPa로 모두가 49±4(8%) 정도로 비슷한 값을 가졌다. 파단신율은 m-EVA가 다른 elastomer에 비해 뛰어났는데 AX8840의 경우 160% 정도로 다음으로 높은 값을 보인 AX8900의 두 배가 넘었고 acrylic ester 함량이 증가함에 따라 신율은 감소하였다. 다른 샘플들은 maleic anhydride 함량 증가에 따라서는 증가함을 보였다. 그러나 인장실험 후 시험편에서 박리가 관찰되었는데 신율에 부분적으로 영향을 미쳤다고 판단되었다. 충격강도는 AX8900이 186 J/m로 PB-1과 G1652의 47 J/m에 비해서 약 4배, PPS의 26에 비해서는 약 7배 정도로 월등한 값을 보였다. Acrylic ester 함량에 따라서는 증가하였으며 maleic anhydride에 대해서는 경향성을 보이지 않았다. m-EVA가 제일 높은 값을 나타내었는데 이는 앞의 유연학적 거동의 결론과 부합하였다.

스크린 테스트에서 상대적으로 우수한 물성을 보인 m-EVA

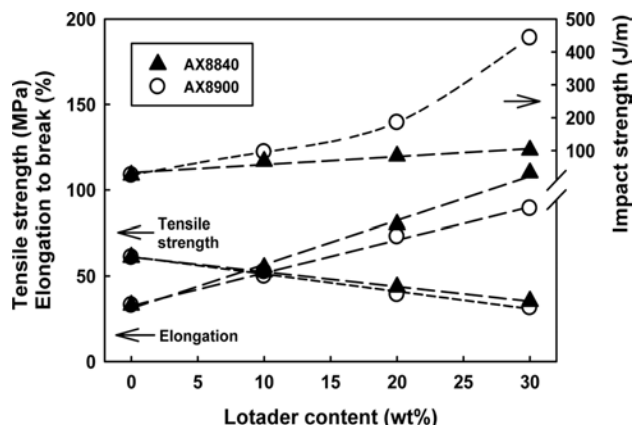


Figure 4. Tensile strength, elongation at break, and impact strength of PPS/m-EVA blends.

중 AX8840과 AX8900만을 대상으로 하여 함량을 변화시켰을 때 블렌드의 인장강도, 파단신율 및 충격강도의 변화를 Figure 4에 도시하였다. Elastomer 함량 증가에 따라 인장강도는 감소하였고 파단신율은 증가하였는데 AX8840이 약간 더 큰 값을 보였다. 파단신율은 스크린 테스트 결과와 차이를 보였는데 PPS의 회사별 편차가 있기 때문으로 생각되는 바 일련의 실험에 대한 상대비교만 평가하는 것이 타당하다고 판단된다. 충격강도도 증가하였는데 AX8900의 경우가 월등하였다. 이는 acrylic ester 함량으로 인한 결정성 감소가 원인이라고 사료된다.

내열성과 신율을 요구하는 많은 응용분야에 적합한 시험규격을 위해 블렌드 sheet를 제조하였고 elastomer 함량 30 wt%에 대한 MD와 TD의 인장강도 및 파단신율을 Figure 5에 나타내었다. 인장강도는 전체적으로 m-EVA가 높게 나타났으며 MD가 TD에 비해 더 높았다. Sheet 제조 시 calender에서의 조건이 최종물성에 지대한 영향을 미치는 바 비교실험을 할 때는 같은 조건을 만족시키도록 세심한 주의가 필요할 것으로 생각된다. 파단신율은 방향에 따라 매우 예민하게 나타났는데 MD가 월등하게 높은 값을 보였다. 스크린 테스트에서와 비슷하게 AX8840이 170%의 값을 보였고 여타의

Table 2. Screen Test of PPS/Elastomer (90/10) Blends

	Grade	Functional group content (wt%)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Impact strength (J/m)
Lotader series	AX8840	Ester 0	45	161	76
	AX8900	Ester 24	45	81	186
Tafmer series	MH7007	MAH 0.7	46	41	76
	MA8510	MAH 1.0	47	72	72
PB	PB-1	-	45	32	47
Kraton series	G1652	MAH 0.0	51	34	47
	FG1901X	MAH 1.7	53	52	58
PPS			61	33	26

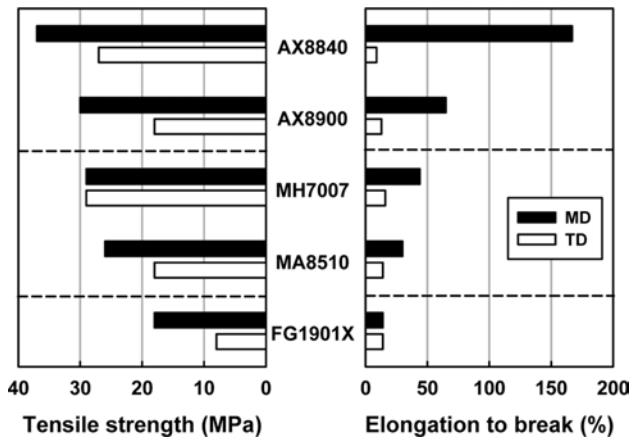


Figure 5. Tensile strength and elongation at break of PPS/elastomer(70/30) blend sheets.

elastomer는 상대적으로 매우 낮은 값을 보였다. 이는 AX8840이 PPS와 가장 상용성이 좋음을 보여주는 것이라 판단된다. 일반적으로 블렌드에서 분산 정도가 평균 도메인 크기보다 기계적 물성에 미치는 영향이 더 큰데 이는 외부 스트레스에 대해 재료 내부의 약한 점에서 먼저 파괴가 되기 때문이다. AX8840 sheet의 경우에서도 약간의 박리가 관찰되었는데 불완전한 mixing과 sheet 제조 조건 그리고 너무 많은 elastomer 함량 때문인 것으로 사료된다.

모폴로지. 스크린 테스트에서의 기계적 물성 결과에 대한 설명을 위해 Figure 6에 나타난 바와 같이 배율 3000배의 SEM 사진을 통해 블렌드의 모폴로지를 관찰하였다. Elastomer 상은 클로로포름을 사용하여 etching하였기 때문에 검게 나타났고 일부는 덜 녹은 domain도 관찰되었다. 모폴로지와 인장강도를 대비시켜 보면 대부분은 잘 부합되나 AX8900만은 물성에 비해 큰 domain을 보였다. SEM에서는 minor 조성의 분포에 따라 시험편 내의 domain size의 편차가 나타날 수 있는 점을 고려하면 충분히 가능한 일이라고 생각되지만 후에 재확인할 것으로 보인다. 전반적으로 m-EVA가 다른 elastomer 들에 비해 domain size가 작고 분포 또한 좋은 것으로 판단된다. 그리고 예상되는 오차를 감안하더라도 PB-1이 모폴로지 상으로 제일 상용성이 좋지 않은 것으로 평가된다.

장기내열 특성. PPS/Elastomer(80/20) 블렌드를 대상으로 장기내열 특성을 조사하였는데 대부분의 시험편이 열화되어 진한 갈색으로 변색되었다. 그 중 내열성이 가장 우수한 AX8840과 MH7007이 함유된 블렌드에 대해 내열실험 전후의 인장강도 및 파단신율을 Figures 7, 8에 각각 나타내었다. AX8840이 MH7007보다 그리고 MD가 TD 보다 더 높은 값을 보였고 인장강도는 내열실험 후에 모두 약 15~30% 정도 증가하였다. 이는 minor phase인 elastomer가 다소 열화되었다고 할지라도 조성의 80 wt%에 해당하는 PPS의 결정화도가 annealing 효과에 의하여 증가했기 때문이라 판단된다. 인

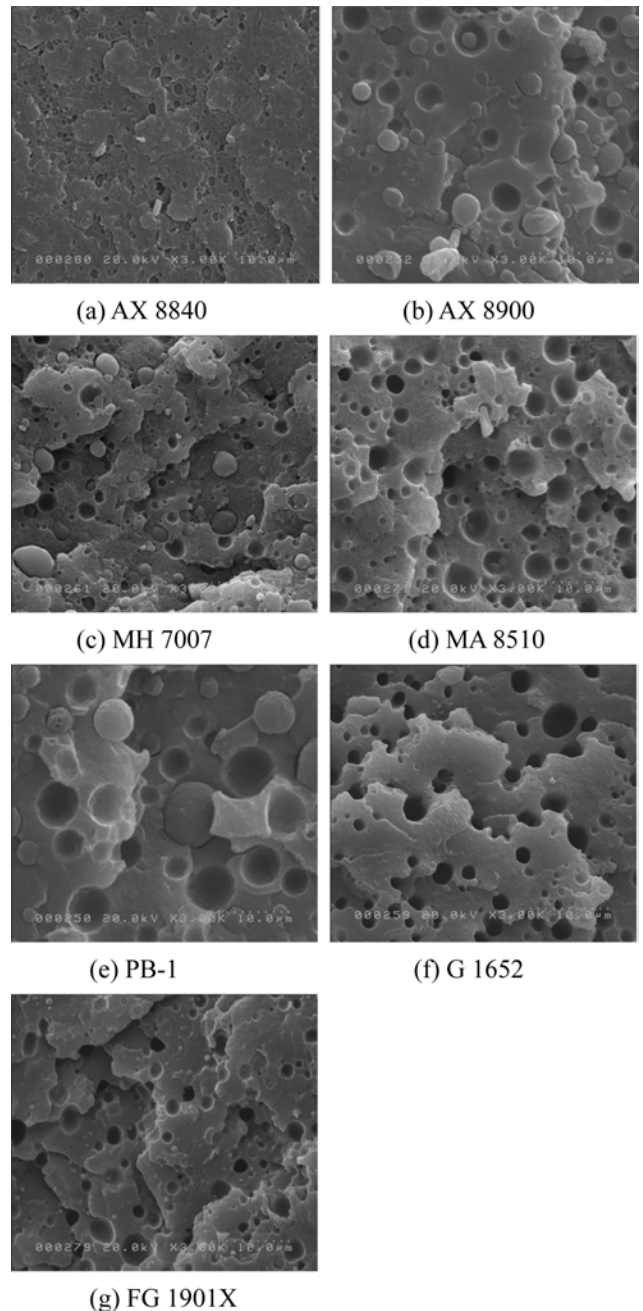


Figure 6. SEM photographs of impact fractured surface of PPS/elastomer(90/10) blends ($\times 3000$).

장강도에 있어서의 증가와는 상반되게 내열실험 후의 파단신율은 급격한 감소를 보였다. 파단신율은 elastomer의 물성이 지배하는 바 열화로 인한 결과로 판단되었다. 내열실험 전후 모두 상대적으로 AX8840이 조금 더 큰 파단신율을 보였고 MD가 TD보다 컸다. Thermal aging 후 감소된 파단신율조차 neat PPS보다는 높은 값을 보이는 바 요구되는 사용온도 및 기간에 따라 적합한 용도를 개발할 수 있으리라 생각된다.

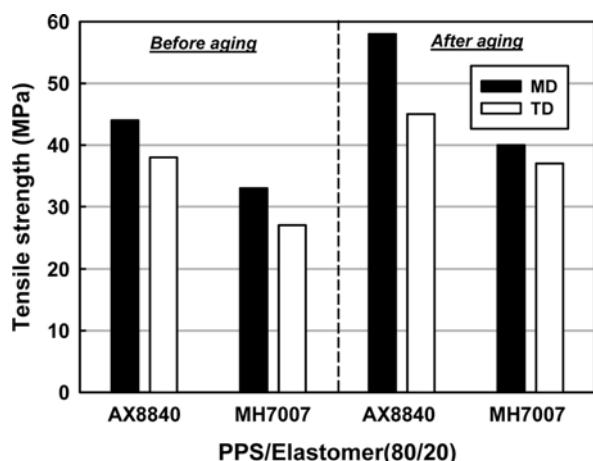


Figure 7. Tensile strength before and after thermal aging of PPS/elastomer(80/20) blends.

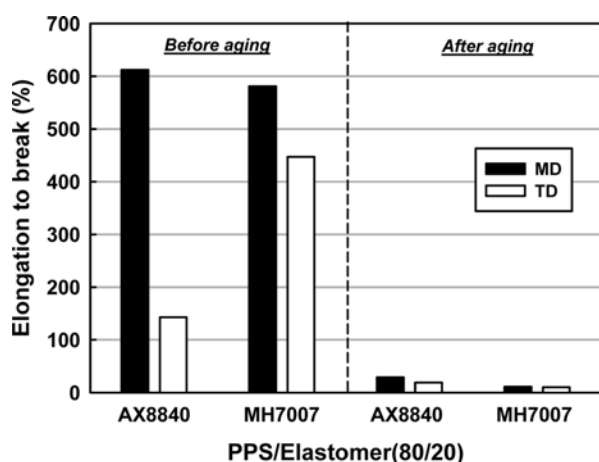


Figure 8. Elongation at break before and after thermal aging of PPS/elastomer(80/20) blends.

결 론

장기내열성과 파단신율이 우수한 블렌드 수지를 개발하고자 PPS에 7종류의 elastomer를 용융혼합하여 그 가능성을 조사해 보았다. PPS/elastomer(90/10)을 대상으로 스크린 테스트한 결과 m-EVA가 인장강도, 파단신율, 충격강도 등 기계적 물성이 다른 elastomer에 비해 비교우위를 보였고 SEM을 통한 모폴로지 관찰과 잘 부합하였다. 이중 m-EVA 함량을 증가시킨 결과 인장강도의 감소와 파단신율의 증가를 보였으며 박리가 발생하는 등 상(phase)의 불안정성이 나타났다. 이를 개선하기 위해 premixing하는 단계를 추가하고 가공온도와 rpm을 증가시켜 mixing 효율을 높였으며 관련 규격에 따라 사출 대신 sheet를 압출하여 인장시험을 한 결과 더 큰 파단신율을 얻을 수 있었고 박리도 상당부분 개선되었다. 이것 역시 m-EVA를 사용한 블렌드가 다른 elastomer를 사용한 것

에 비해 우수하였다. 일주일 간의 내열테스트 결과 모든 경우에서 PPS 매트릭스의 annealing 효과로 인하여 인장강도가 증가하였으나 파단신율은 elastomer의 열화로 현저한 감소를 보였다. Modified elastomer에 의한 물성의 향상은 glycidyl group과 maleic anhydride group이 PPS 말단의 SH group과 반응하여 *in-situ* 상용화제로서 블록공중합체를 형성했기 때문이라 사료되었다. 사용한 modified elastomer들 중에서도 상용성이 비교적 우수한 AX8840을 PPS의 유변학적 개질제 개념으로 소량 사용함으로써 PPS 가공 시에 발생하는 여러 문제점들(낮은 용융강도 및 사출 시 burr의 발생)을 해결할 수 있다고 사료되는 바 향후 PPS의 다른 grade 개발, 즉 압출 grade나 사출 grade 개발에 활용될 수 있으리라 판단된다.

참 고 문 헌

1. M. Junzo, N. Tetsuo, and K. Kimihiro, U.S. Patent 5,191,020 (1993).
2. E.I. du Pont de Nemours and Company, U.S. Patent 6,805,956 B2 (2004).
3. Hoechst Celanese Corporation, U.S. Patent 5,300,362 (1994).
4. R. Hiroi and H. Tanaka, *Designed Monomers and Polymers*, **14**, 251 (2011).
5. H. T. Oyama and M. Matsushita, *Polym. J.*, **43**, 991 (2011).
6. D. Lu, Y. Yang, G. Zhuang, Y. Zhang, and B. Li, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 734 (2001).
7. T. Hisamatsu, S. Nakano, T. Adachi, M. Ishikawa, and K. Iwakura, *Polymer*, **41**, 4803 (2000).
8. J. Masamoto and K. Kubo, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 265 (1996).
9. W. Tang, X. Hu, J. Tang, and R. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2648 (2007).
10. A. Arostegui and J. Nazabal, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 400 (2003).
11. N. Hasegawa, H. Okamoto, and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 758 (2004).
12. D. Mader, Y. Thomann, J. Suhm, and R. Mulhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 838 (1999).
13. A. Arostegui, M. Gaztelumendi, and J. Nazabal, *Polymer*, **42**, 9565 (2001).
14. A. Arostegui and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1691 (2003).
15. J. Liu, W. Yu, and C. Zhou, *Polymer*, **49**, 268 (2008).
16. J. Liu, W. Yu, C. Zhao, and C. Zhou, *Polymer*, **48**, 2882 (2007).
17. E. Nemeth, V. Albrecht, G. Schubert, and F. Simon, *Journal of Electrostatics*, **58**, 3 (2003).
18. N. Papke and J. Karger-Kocsis, *Polymer*, **42**, 1109 (2001).
19. D. E. Mouzakakis, N. Papke, J. S. Wu, and J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 842 (2001).
20. G. Guerrica-Echevarria, J. I. Eguiazabal, and J. Nazabal, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 172 (2006).
21. A. Nakayama, H. Kimura, K. Watanabe, Y. Kondo, Y. Ota, and S. Iwata, *Hitachi Cable Review*, **18**, 67 (1999).
22. H. Kimura, K. Watanabe, H. Nakashima, and Y. Inaba, *Hitachi Cable Review*, **20**, 79 (2001).
23. K. Kubo and J. Masamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3030 (2002).
24. T. Rath, S. Kumar, R. N. Mahaling, and C. K. Das, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 3721 (2007).