

Acrylate기를 갖는 Polydimethylsiloxane계 코팅 액의 제조와 그 특성

박승우[†] · 강호종 · 강두환

단국대학교 공과대학 고분자시스템공학과, 광 에너지 소재 연구센터
(2013년 8월 12일 접수, 2013년 10월 21일 수정, 2013년 11월 1일 채택)

Preparation and Properties of Coating Materials of Polydimethylsiloxane with Acrylate Groups

Seung Woo Bak[†], Ho Jong Kang, and Doo Whan Kang

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, Yongin 448-701, Korea

(Received August 12, 2013; Revised October 21, 2013; Accepted November 1, 2013)

초록: α,ω -Hydroxypropyl기를 갖는 polydimethylsiloxane을 합성하고 이를 hexamethylenediisocyanate(HDI)의 고리화 반응으로 제조된 HDI trimer와 반응시켜 말단에 이소시아네이트 기를 갖는 PDMS 변성 urethane(PSU)을 제조하였다. 이소시아네이트기를 갖는 PSU와 2-hydroxyethylmethacrylate를 urethane 반응으로 acrylate기를 갖는 PDMS 변성 urethane base 수지(P SUA)를 제조하였으며, 이를 FTIR, NMR로 구조를 확인하여 분석하였다. 제조한 base 수지에 아크릴계 경화제, 광 개시제, 용매들을 혼합하여 코팅 액을 제조하였으며 이를 PET 필름에 도포하고 자외선으로 조사하여 고경도의 유연성을 갖는 코팅 막을 얻었다. 얻어진 코팅 막의 광 투과도는 89.7%, 연필경도는 3H, 접촉각은 88°였다.

Abstract: α,ω -Hydroxypropyl polydimethylsiloxane (HO-PDMS) was prepared by hydrosilylation of hydrogen terminated polydimethylsiloxane with allyl alcohol. Polydimethylsiloxane modified urethane with isocyanate group (PSU) was prepared from cyclic trimer of hexamethylenediisocyanate with HO-PDMS. PDMS modified urethane base resin with acrylic group (P SUA) was prepared from the urethane reaction of PSU with isocyanate group and 2-hydroxyethylmethacrylate. Their structures were characterized using FTIR and NMR. Coating materials were prepared by mixing P SUA, acrylic hardener, photo-initiator, and solvent and coated on PET film to obtain flexible and hard coating film by UV irradiation. Transparency of coating film was 89.7%, contact angle, 88°, and pencil hardness, 3H.

Keywords: hydroxypropylpolydimethylsiloxane, hexamethylenediisocyanate, coating material, pencil hardness.

서 론

최근 휘발성유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)에 대한 환경 규제가 국내뿐만 아니라 전 세계적으로 강화됨에 따라서 기존에 사용되어지던 열경화 방식의 경화 시스템에서 자외선 경화 시스템을 이용하는 연구가 많이 이루어지고 있다.¹ 자외선 경화 시스템은 열 경화 방식에 비하여 낮은 온도에서 경화가 가능하며 경화 시간이 짧아 생산 속도가 빠르고, 열 경화 시스템에 비하여 친환경적이라는 장점을 가지고 있다.^{2,3} 이러한 장점을 가진 자외선 경화 시스템을 하드 코팅 필름에 적용시켜 휴대용 전자기기 등의 표면에 발생하는 스크래치를 방지할 수 있다. 휴대용 전자기기 보호용 하

드 코팅 필름은 고경도, 고투과율 그리고 유연성을 필요로 한다.^{4,5} 일반적으로 사용되어지는 하드 코팅 액의 조성은 아크릴계 수지,⁷ 희석제, 용매, 광 개시제,⁸ 그리고 다양한 특성을 부여하는 각종 첨가제로⁹⁻¹¹ 구성이 되어 있다. 하드 코팅제로 주로 사용하는 아크릴계 수지는 우수한 내마모성, 강직성, 광학적 특성 등을 가지고 있지만,^{13,14} 아크릴계 하드 코팅 액으로 처리된 필름은 유연성이 좋지 않아 코팅된 필름이 휘어질 경우 깨진다는 단점을 가지고 있어,^{15,16} 이를 극복하기 위한 경도는 유지하면서 유연성을 지닌 코팅 액에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.¹⁷

낮은 유리전이온도를 갖는 폴리디메틸실옥산으로 변성된 우레탄/아크릴레이트는 우수한 내마모성, 강직성, 광학적 성질, 내후성 등의 기계적 물성을 갖는다. 실리콘 화합물의 경우 Si-O 결합은 C-C 결합에 비하여 매우 낮은 rotation energy를 가지고 있어 회전이 자유로워 넓은 온도 구간에서

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tmddn0723@hanmail.net

유연성을 가지게 되며, 가시광선과 자외선 광에서 높은 투명성을 가지고 있어 하드 코팅 액에 적용하는 많은 연구가 이루어지고 있다. 이를테면 Hong은⁶ 말단의 아크릴레이트로 치환시킨 폴리디메틸실록산을 자외선 경화하여 폴리디메틸실록산의 함량 비에 따른 경화 필름의 특성을 보고한 바 있으며 Zhang와⁷ Choi는¹² 폴리우레탄/아크릴레이트의 조성에 따른 코팅 막의 표면 특성과 코팅 액의 경화 특성을 보고한 바 있다. 하지만, 이러한 연구에서 보면 유연성을 높이기 위해서 폴리디메틸실록산을 과량으로 도입함에 따라 코팅 액의 경도가 낮아지거나, 경도를 높이기 위해서 폴리디메틸실록산을 소량으로 도입하게 되면 유연성이 안 좋지는 결과를 나타내었다. 본 실험에서는 고경도와 유연성을 동시에 갖는 하드 코팅 액을 제조하기 위하여 분자량이 다른 α,ω -hydrogen terminated polydimethylsiloxane에 urethane acrylate를 반응시켜 유연성이 뛰어난 Si-O 사슬과 urethane 결합을 동시에 가지고 있으면서 아크릴레이트 기를 함유하고 있는 폴리디메틸실록산 변성 urethane/acrylate를 합성하였으며, 이를 아크릴계 경화제, 광개시제, 용매, 그리고 각종 첨가제의 양을 변화하면서 코팅 액을 제조하였다. 제조한 코팅 액에 자외선을 조사할 경우의 경화 속도 및 완전 경화될 때의 경화 시간을 측정하였으며, 코팅 액을 필름 표면에 도포한 다음 자외선을 조사하여 경화시키는데 있어서 경화속도 및 시간을 측정하였다. 또한 base 수지 내에 함유된 폴리디메틸실록산 사슬의 길이, 배합 조성비에 따른 하드 코팅 필름에 대해 연필경도계를 이용하여서 경도를 측정하였고, 열처리된 강철봉으로 코팅 필름을 긁어 scratch depth를 측정함으로써 경도를 비교하였다.

실 험

재료. α,ω -Hydrogen terminated polydimethylsiloxane은 Gelest사의 시약을, hexamethylenediisocyanate(HDI)는 Junsei

사의 시약을, DBTL(dibutyl tin dilaurate)은 Aldrich 사의 시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였으며 2-hydroxyethylmethacrylate(2-HEMA)는 Junsei사의 시약을 구입하여 inhibitor를 제거한 다음 사용하였다. 경화제로 사용한 Miramer M600은 Miwon specialty chemical사의 제품을, 광 개시제 1-hydroxycyclohexylphenylketone(Irgacure 184)는 BASF사의 제품을 그대로 사용하였으며, leveling agent로 BYK 사의 UV-3570을 사용하였다. 용매는 THF와 MEK은 Duksan 제품을 정제하여 사용하였다.

Hydroxyl Terminated Polydimethylsiloxane(HO-PDMS)의 합성. HO-PDMS는 hydrogen terminated polydimethylsiloxane(H-PDMS)과 allyl alcohol을 hydrosilylation 반응으로 합성하였다.¹⁸ 이를테면 환류냉각기, 온도계 및 질소 유입구가 장착된 300 mL 4구 플라스크에 질소를 유입시키면서 10 g의 H-PDMS(M_n : 1000, 2000)와 Pt 촉매를 상온에서 가하고 반응물의 온도를 70 °C로 상승시킨 다음 1.452 g의 allyl alcohol을 30분 동안 dropping하였다. 적가가 끝난 후 4시간 동안 교반하여 반응을 종결하였다. 반응생성물을 감압 증류하여 미반응물을 제거하였으며 진공건조기에서 건조시킨 후 HO-PDMS를 얻었다(수득률: 95%).

Polyorganosiloxane 변성 Urethane/Acrylate(PSUA)의 합성. HO-PDMS와 HDI의 고리화 삼량체를 반응시켜 얻은 화합물에 2-HEMA를 반응시켜 polyorganosiloxane 변성 urethane/acrylate를 제조하였다. 이를테면 환류냉각기, 교반기, 온도계, 질소 유입구가 장착된 500 mL 4구 플라스크에 HO-PDMS:2-HEMA:HDI cyclic trimer를 1:2:1의 mol ratio로 가하고, 촉매로 DBTL 0.05 g과 THF 300 mL을 가한 다음 65 °C에서 4시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결된 후 감압 진공 증발기와 진공 건조하여 용매 및 미반응물을 제거하여 PSUA를 얻었다.

코팅 액의 제조. PSUA에 경화제, 광 개시제, leveling agent

Table 1. Composition for the Preparation of PSUA

(unit: g)

Sample No.	PSUA		Curing agent	Photo initiator	Leveling agent	Solvent
	1000 ^a	2000 ^b				
1	0.3	0.4	5.2	0.28/0.28	0.01	5.78/5.89
2	0.6	0.8	5.2	0.29/0.30	0.01	6.10/6.31
3	0.9	1.2	5.2	0.31/0.32	0.01	6.42/6.73
4	1.2	1.6	5.2	0.32/0.34	0.01	6.73/7.15
5	1.5	2.0	5.2	0.34/0.36	0.02	7.06/7.58
6	1.2	1.6	2.6	0.19/0.21	0.01	4.00/4.42
7	1.2	1.6	3.9	0.26/0.28	0.01	5.37/5.79
8	1.2	1.6	5.2	0.32/0.34	0.02	6.74/7.16
9	1.2	1.6	6.6	0.39/0.41	0.02	8.21/8.63
10	1.2	1.6	7.9	0.46/0.48	0.02	9.58/10.00

^{a,b}Mol. wt(M_n) of PDMS contained in PSUA.

그리고 용매를 혼합하여 코팅 액을 제조하였다. 코팅 액의 제조는 바이알 병에 경화제와 PSUA를 비율에 맞추어 넣었으며 광 개시제는 고형분의 5 wt%로 고정하였다. 용매의 양은 고형분의 함량과 동일하게 넣어 고형분이 50%인 코팅 액을 제조하였으며 이를 상온에서 혼합하여 투명한 코팅 액을 제조하였다. 코팅 액의 제조에서 화합물의 종류 및 함유량에 대한 것을 요약하여 Table 1에 나타내었다.

PET 필름에 코팅 막의 제조. 제조한 코팅 액을 primer 처리된 188 μm 두께의 polyethyleneterephthalate(PET) 필름(Toyobo A4300)에 적당량 도포하고 bar coater(No. 5)를 이용하여 일정한 두께로 코팅하였다. 이를 건조기에 넣고 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60초간 건조하여 용매를 제거한 후에 UV 조사 장치(Model:Dae Ho Co., CURE ZONE 2) 내에서 광 조사하여 경화된 코팅 막을 얻었다.

기기분석. 적외선 분광 분석: 적외선 분광 분석은 Thermo Scientific사의 FTIR(model:Nicolet 380)로 측정하였다. 시료 측정 cell은 ZnSe cell을 사용하였다.

핵자기 공명 분석: ^1H NMR 분석은 Variann사의 200 MHz EM-360을 사용하여 측정하였으며 시료는 기준물질인 trimethylsilane(TMS)가 0.01% 함유된 CDCl_3 을 사용하였다.

표면 경도 측정: 표면 연필 경도는 Coretech사에서 제작한 pencil hardness tester를 사용하여 KS M ISO 15184 방법을

이용하여 측정하였다. Mitsubishi사의 Uni 연필(2B~8H)의 끝부분을 90 $^{\circ}$ 로 마모시킨 후 750 g의 추를 올려놓고 코팅 막의 표면을 긁은 후의 표면의 scratch가 생기지 않는 가장 높은 값을 측정하였다.

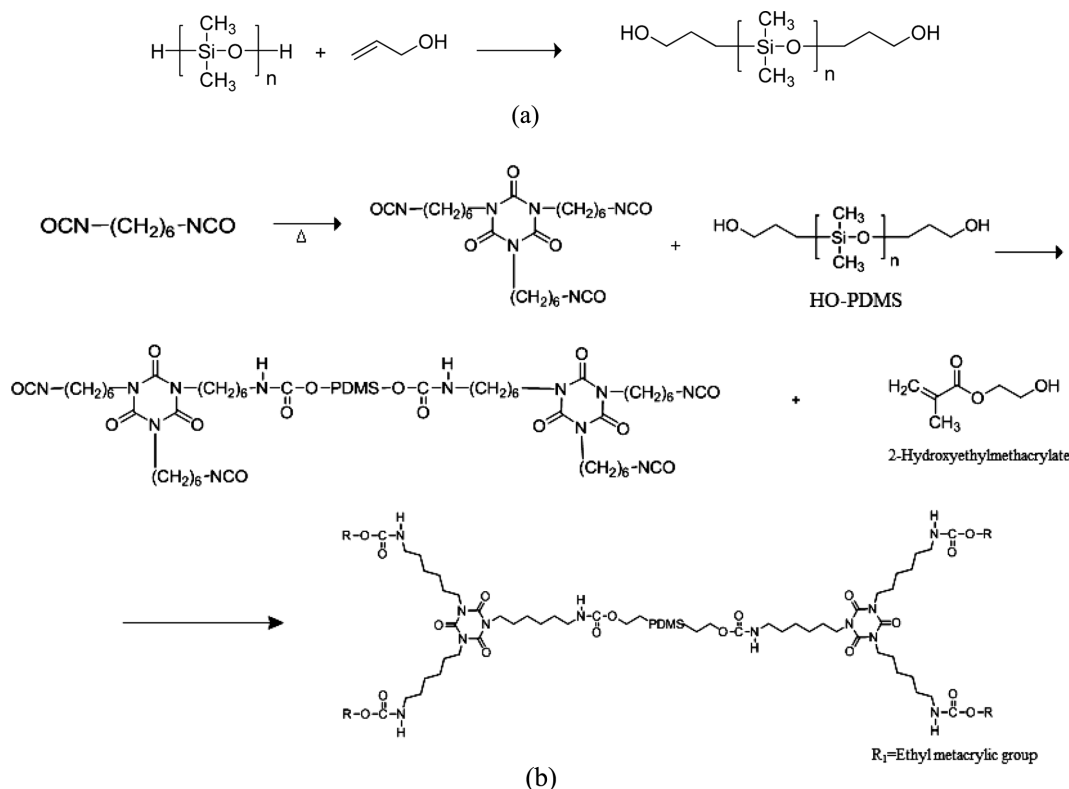
코팅 막 두께 측정: 코팅 막 표면의 경도를 정량적으로 측정하기 위하여 끝부분을 45 $^{\circ}$ 로 깎은 쇠 봉으로 50 g의 추를 올려놓고 코팅 표면을 긁은 후에 Veeco사의 surface profiler(Dektak 150)를 사용하여 탐침이 표면을 긁고 지나가면서 두께 차이로 생기는 압력을 측정하여 두께를 측정하였다.

표면 접촉각 측정: 접촉각은 SEO사의 contact angle and surface tension analyzer, Phoenix 300series를 이용하여서 측정하였다. PET 필름 위에 코팅된 코팅 막 위에 증류수를 한 방울 떨어트려 접촉각을 카메라로 확인하여 측정하였다.

UV 경화 열용량 측정: DSC(Mettler Tored DSC 822e)에 HOYA사(Excure 4000)의 UV 조사 장치를 연결하여 조리개를 조절하여 광량을 변화시키면서 조사하여 코팅 액의 완전 경화되는 시간 및 경화되는 동안의 흡열량을 측정하였다.

결과 및 토론

HO-PDMS 및 PSUA의 합성. 아크릴계의 코팅 액을 사용하여 광 경화시킨 코팅 막의 경우 아크릴계의 brittle한 성질



Scheme 1. Preparation of (a) HO-PDMS; (b) PSUA.

로 인하여 경도는 높아지는 반면에 코팅 표면이 휘어질 경우 코팅 표면에 crack이 발생하게 된다. 아크릴계의 brittle한 특성으로 인하여 발생하는 crack을 방지하면서 코팅 막에 내구성, 소수성, 투명성과 같은 특성을 부여하기 위하여 유연성 및 내구성이 우수한 폴리디메틸실록산에 아크릴/우레탄 화합물에 도입하여 PSUA 제조하고 이를 원료로 하여 코팅 액을 제조하였다. HO-PDMS는 수평균 분자량이 1000과 2000인 H-PDMS와 allyl alcohol을 Pt 촉매 존재 하에서 hydrosilylation 반응으로 합성하였으며, PSUA는 PDMS의 분자량을 달리하여 제조한 HO-PDMS와 HDI cyclic trimer와 반응시켜 말단에 isocyanate기를 가지고 있는 화합물에 2-HEMA를 반응시켜 제조하였다. 이들의 제조에 대한 반응 기구를 Scheme 1에 나타내었다. 이들 화합물의 확인을 위하여 FTIR과 NMR을 측정하였으며, 이들의 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보면 HDI trimer에 존재하는 isocyanate기의 특성 흡수대인 2250 cm^{-1} 와 2-HEMA에 존재하는 hydroxyl기의 특성 흡수대인 3500 cm^{-1} 에서의 흡수가 나타나지 않았으며 urethane 결합의 C=O 특성 흡수대가 1750 cm^{-1} 에서 새로이 나타났고 $1050\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si의 특성 흡수 피크가 나

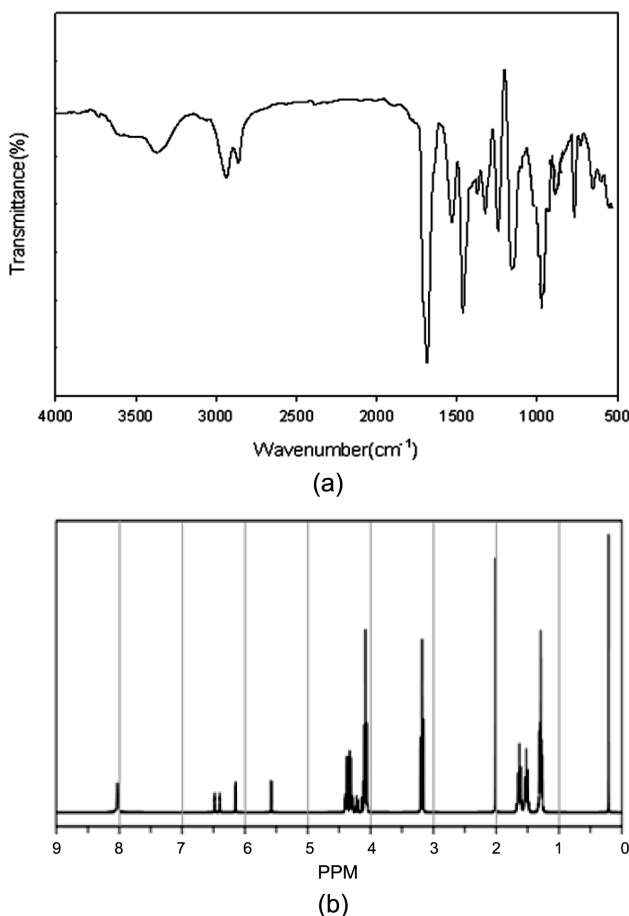


Figure 1. FTIR (a); NMR (b) spectra of PSUA.

타났다. 또한 ^1H NMR에서도 0.14 ppm 에 siloxane에 결합된 메틸기의 proton 피크와 8.2 ppm 에 생성된 urethane 결합에 기인된 proton 피크가 관측되므로 반응 생성물이 잘 얻어졌음을 확인할 수 있었다.

코팅 막의 표면 경도 특성. 연필 경도계를 이용하여 얻은 경도를 Figure 2에 나타내었다. 코팅 액을 primer로 처리된 PET 필름 상에 도포하여 얻은 코팅 막을 UV 조사 장치 내에서 광 조사를 하여 얻은 코팅 막의 표면 경도를 측정할 결과를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보면 경화제인 Miramer M600의 양을 과량으로 하여 코팅 막을 제조할 경우(sample No. 9, 10) 과량으로 존재하는 이중결합들의 가교 반응으로 인하여 코팅 막에 crack이 발생되었으나 유연성을 가지고 있는 PSUA 양을 증가시켜 제조한 코팅 액의 경우에는 광 조사 후 경화된 코팅 막에서는 crack 발생하지 않았다. 이는 코팅 액에 높은 자유 운동도를 갖는 siloxane block과 urethane 결합으로 이루어진 PSUA가 함유되어 있기 때문으로 사료된다. 또한 PSUA의 함량을 증가시키면 말단에 존재하는 C=C 이중결합 site가 증가함으로 가교 밀도가 증가되어 3차원 망상구조로 이루어진 코팅 막이 생성되는 것으로 판단된다. 따라서 코팅 표면에 crack이 발생하지 않으면서 고경도의 유연한 코팅 막이 형성됨을 알 수 있었다. 분자량에 대한 영향의 경우에는 PSUA의 제조에 사용된 α,ω -hydrogen terminated polydimethylsiloxane의 분자량이 1000일 경우의 표면 연필 경도가 3H로 2000인 화합물을 사용하여 제조한 경우보다 경도가 높게 나타났는데 이는 폴리디메틸실록산의 분자량이 클 경우 코팅 막의 유연성이 과다하게 높아져서 연필경도의 영향을 주기 때문인 것으로 사료된다. 일반적으로 시중에서 대표적으로 유통되고 있는 제품의 경우는 분자량 2000인 화합물을 사용하여 얻은 결과와 유사하여 본 연구에서 얻은 결과가 우수한 결과임을 알 수 있었다.

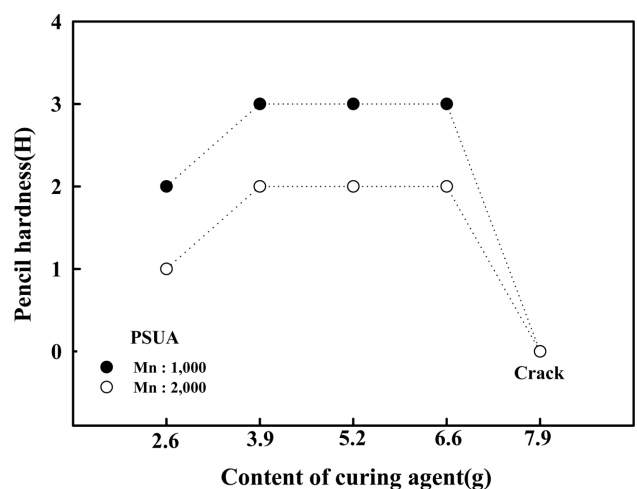


Figure 2. Pencil hardness of coated films.

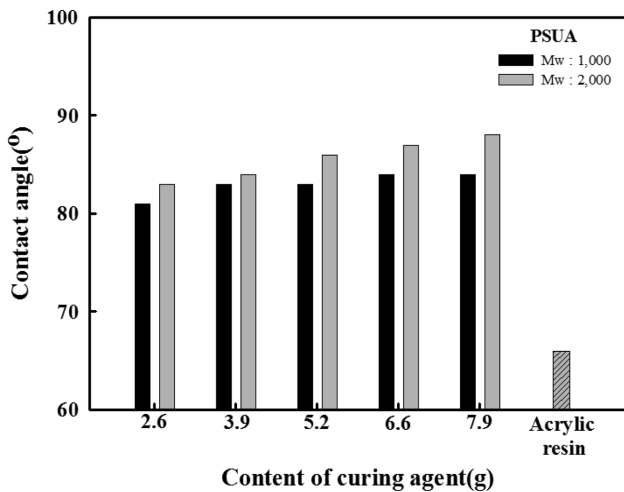


Figure 3. Contact angle on coated films.

접촉각 특성. 코팅 막의 표면특성을 향상시키기 위하여 PSUA가 도입된 코팅 액을 UV 광을 조사한 후에 경화된 코팅 막을 얻고 이에 대한 표면 특성의 측정을 위하여 접촉각을 측정하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 본 연구에서 제조한 코팅 액을 태양광 모듈에 적용하는 경우 접촉각이 커 소수성을 나타낼 필요가 있는데 이는 표면이 수분에 노출됨으로써 대기의 오염물에 의한 오염을 방지하여 성능 저하 등을 막을 수 있기 때문이다. PSUA가 도입되지 않은 아크릴계 코팅 액만을 사용하여 코팅 막을 얻을 경우에는 접촉각이 68° 였으나 PSUA가 함유된 코팅 액을 사용하여 얻은 코팅 막의 경우 88° 로 접촉각이 높아졌음을 확인할 수 있었다. 이는 siloxane사슬을 가지고 있는 PSUA가 함유될 경우 코팅 막 표면의 Si-O 결합이 코팅 막의 표면으로 이동하게 되어 코팅 막의 표면이 소수성을 나타내게 되었다고 사료된다. 또한 접촉각의 경우는 연필경도의 결과와는 달리 PSUA 제조에 사용된 PDMS의 분자량이 높을 경우에 더 높은 접촉각을 나타내었는데, 이는 코팅 표면층으로 많은 양의 siloxane block이 이동되어져 높은 접촉각을 나타내는 것으로 사료된다.

코팅 액의 경화 특성. 제조한 코팅 액의 경화 특성을 알아보기 위해서 UV 광을 조사하면서 경화 시에 발생하는 열용량을 측정하였다. UV 조사 장치의 조리개 크기를 조절하여 조사되는 광량을 450 에서부터 최대 834 mW/cm^2 까지 조절하여 코팅 액의 조성에 따른 열용량을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 코팅 액 경화 반응은 코팅 액 내에 존재하는 이중결합들이 광 개시제로부터 생성된 라디칼로 인하여 가교 반응을 하게 되고, C=C 이중결합이 많아질수록 가교 밀도는 높아지며 이에 따라서 발생하는 열용량도 높게 나타남을 알 수 있다. Figure 4에서 보면 광량을 720 mW/cm^2 에서 조사하였을 경우 경화제의 양이 2.62, 3.93, 5.24, 6.55, 7.86 g일 때 열

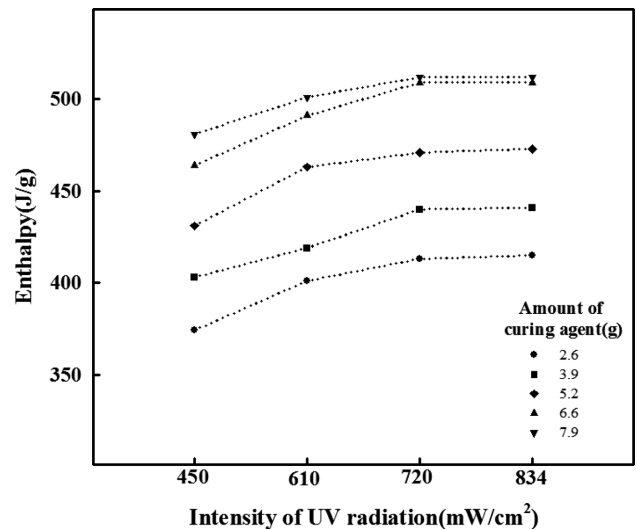


Figure 4. DSC results as a function of the amount of curing agent.

용량은 413, 440, 471, 509, 512 J/g로 측정되었다. 이 결과로 보아 경화제의 양을 증가시키는 경우 경화가 더 많이 이루어져 가교 밀도가 증가되고 경도도 증가되는 것으로 판명되었으며, 경화제를 7.8 g 이상 사용하는 경우에는 열용량에 변화가 없어 코팅 막의 특성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있어 적절한 경화제의 양은 7.8 g임을 알 수 있었다.

결론

양 말단에 hydrogen기를 갖는 polydimethylsiloxane과 allyl alcohol을 hydrosilylation 반응으로 α,ω -hydroxypropyl polydimethylsiloxane을 합성하고, 이를 hexamethylenediisocyanate을 고리화 반응시켜 얻은 HDI cyclic trimer와 반응시켜 말단에 isocyanate기를 갖는 polydimethylsiloxane base 수지를 제조하였다. 여기에 2-hydroxyethylacrylate를 urethane 결합으로 도입하여 말단에 acrylate기를 갖는 silicone계 코팅제 base수지(PSUA)를 제조하였다. 제조한 PSUA에 아크릴계 경화제, 광개시제, 용매를 혼합한 후 PET 필름 위에 코팅을 하고 UV 광을 조사하여 코팅 막을 얻었다. 경화된 코팅 막의 연필 경도는 최대 3H까지 증가하였으며, siloxane의 분자량(M_n)이 2000인 화합물을 사용하여 제조한 코팅 액으로 처리한 코팅 막의 접촉각은 88° 까지 증가하였다. 또한 UV-DSC 측정 결과, UV의 광량을 증가시키고, 경화제의 함량을 증가시키기에 따라 분해 열용량이 높아져 가교밀도가 증가되는 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터(GRRC) 사업의 일환으로 수행하였음[GRRCD단국 2011-B04, 광소자 기능성 코팅액 제조 및 코팅 공정 개발].

참 고 문 헌

1. C. Peinado, E. F. Salvador, J. Baselga, and F. Catalina, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1924 (2001).
2. J. Y. Zhang, G. Windall, and L. W. Boyed, *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 568 (2002).
3. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
4. S. Paul, Editor, *Surface Coatings: Science & Technology*, John Wiley & Sons Ltd, England, 1996.
5. U. Zorll, Editor, *European Coatings Handbook*, Vincentz Verlag, Germany, 2000.
6. H. Li, Z. B. Zhang, C. P. Hu, S. S. Wu, and S. K. Ying, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2195 (2004).
7. Z. Chuyin, Z. Xingyuan, D. Jiabing, and B. Chenyan, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 238 (2008).
8. S. Kojima, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 253 (1993).
9. I. Yilgor, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polym. Prep.*, **24**, 80 (1983).
10. C. Iojoiu, M. J. M. Abadie, V. Harabagiu, M. Pinteala, and B. C. Simionescu, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2115 (2000).
11. B. Nabeth, J. E. Gerard, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2113 (1996).
12. J. H. Choi and H. J. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 412 (2006).
13. H. J. Naghash, S. Mallakpour, and N. Mokhtarian, *Prog. Org. Coat.*, **55**, 375 (2006).
14. C. Tang, W. Liu, S. Ma, Z. Wang, and C. Hu, *Prog. Org. Coat.*, **10**, 1016 (2010).
15. Y. G. Joe, J. W. Lee, J. Y. Kim, and K. D. Suh, *Appl. Chem.*, **2**, 616 (1998).
16. E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).
17. C. S. Elsvernd, M. Spinu, V. J. Krukoni, P. M. Gallagher, D. K. Mohanty, and J. E. McGrath, *Silicone-based Polymer Science*, American Chemical Society, Washington, p.145 (1990).
18. B. C. Lee and D. W. Kang, *Polymer*, **28**, 143 (2004).