

## 충전재-탄성체 상호작용. 11. 상압플라즈마 처리가 나노구조의 실리카 표면특성에 미치는 영향

박수진<sup>†</sup> · 진성열 · 강신영\*

한국화학연구원 화학소재연구부 · \*전남대학교 응용화학공학부  
(2004년 9월 2일 접수, 2004년 10월 5일 수정 및 채택)

## Filler-Elastomer Interactions. 11. Influence of Atmospheric Pressure Plasma on Surface Properties of Nanoscaled Silicas

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Sung-Yeol Jin, Shinyoung Kaang\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

\*Faculty of Applied chemical Engineering, Chonnam National University,  
Kwangju 500-757, Korea

(Received September 2, 2004, Revised & Accepted October, 5, 2004)

요약: 본 연구에서는 실리카/고무 복합재료의 기계적 계면 물성과 열안정성에 대한 산소플라즈마의 영향에 대하여 살펴보았다. 실리카의 표면특성은 XPS와 접촉각 측정을 통하여 살펴보았다. 실리카/고무 복합재료의 기계적 물성과 열안정성은 각각 인열에너지 ( $G_{IIIc}$ )와 열중량분석 (TGA)를 통하여 관찰하였다. 실험결과, 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 실리카 표면에 산소가 함유된 극성 관능기의 도입량이 증가하였으며, 이에 따라 고무 복합재료의 인열에너지와 열안정성이 향상되었다. 이러한 결과는 NBR과 같은 극성고무가 산소가 함유된 관능기가 도입된 실리카와 상대적으로 높은 상호작용을 하기 때문으로 판단된다.

**ABSTRACT** : In this work, the effect of oxygen plasma treatment of nano-scaled silica on the mechanical interfacial properties and thermal stabilities of the silica/rubber composites was investigated. The surface properties of the silica were studied in X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angles. And, their mechanical interfacial properties and thermal stabilities of the composites were characterized by tearing energy ( $G_{IIIc}$ ) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. As a result, it was found that the introduction rate of oxygen-containing polar functional groups onto the silica surfaces was increased by increasing the plasma treatment time, resulting in improving the tearing energy. Also, the thermal stabilities of the composites were increased by increasing the treatment time. These results could be explained that the polar rubber, such as acrylonitrile butadiene rubber (NBR), showed relatively a high degree of interaction with oxygen-containing functional groups of the silica surfaces in a compounding system.

*Keywords* : silica, plasma treatment, acrylonitrile butadiene rubber, mechanical interfacial properties, thermal stabilities

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : psjin@kRICT.re.kr)

## I. 서 론

충전재는 열경화성 수지, 열가소성 수지 그리고 고무 등에 폭넓게 이용되고 있다. 충전재는 근본적으로 컴파운드의 비용 절감을 위해 사용하지만, 최근에는 컴파운드의 공정성 및 기계적 물성 등을 향상시키는데 이용되고 있다. 고무에 사용되는 충전재로는 대다수 카본블랙이 많이 이용되고 있지만, 최근 들어 자동차 산업에서는 저연비화를 통한 환경오염 개선을 위해 카본블랙을 대신할 수 있는 실리카에 관심이 집중되고 있다.<sup>1,2</sup>

실리카 (혹은 무기화합물)은 천연 및 합성 실리카, 무정형 또는 결정형 형태로 존재하고, 일반적으로 사용되는 실리카는 합성 실리카이며, 무정형이고 조성은 SiO<sub>2</sub>이다. 실리카는 보강성과 열적 성질이 우수하며 낮은 온도에서도 부드러움을 잃지 않는 장점으로 인하여 타이어와 같은 고무제품에 도입되어 인열특성, 모듈러스, 경도, 찢김성이 등이 향상된 연구 결과를 보여주었으며,<sup>3-5</sup> 아울러 타이어 트레드부의 고무조성물, 벨트복합체, 신발바닥, 와이어 코팅 색상 등에 응용되고 있다. 이러한 실리카의 특성을 결정짓는 주요 인자들로는 입자의 크기, 구조, 실라놀기 (Si-OH)의 함량, pH 등을 들 수 있으며, 특히 실라놀기의 영향을 많이 받는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7</sup> 이러한 표면에 존재하는 실라놀기로 인하여 실리카는 수분을 흡착하여 친수성을 나타낸다. 이에 따라 비극성 고무에서는 분산이 쉽게 되지 않으며, 실리카 입자들간의 상호 뭉치는 성질과 가교촉진제인 아민기등이 실라놀기와 수소결합을 형성하여 표면에 흡착되는 것으로 인해 가교밀도도 낮고 가공 물성도 저하되는 것으로 알려져 있다.<sup>8-10</sup>

한편, 컴파운드의 기계적 물성 향상 등을 위하여 실리카와 같은 무기물의 표면을 처리하는데, 표면 처리로는 주로 습식과 건식방법이 이용되고 있다. 습식방법은 화학적처리, 액상 오존처리 및 양극산화 등이 있으며, 건식방법으로는 열처리, 이산화 탄소, 불소, 오존, 코로나 그리고 저압 및 상압플라즈마 처리 등이 있다. 습식방법은 처리 후 세척공정에서 2차 오염이 발생하고 연속공정이 있어 최근에는

건식방법이 주로 연구되고 있다. 건식방법 중 플라즈마 처리는 처리 성능면에서 가장 강력하고, 기타 방법들에 비하여 노화현상의 강도가 적은 것으로 알려져 있다. 특히, 상압플라즈마 처리는 저압플라즈마 처리와 달리 진공이 필요 없기 때문에 연속공정이 가능한 경제적인 장점을 가지고 있다. 상압플라즈마는 Ar 이나 He 같은 비활성 가스를 소스로 하여 발생시키며, 이에 약간의 활성가스 (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, etc)를 섞어주게 되면 원하는 관능기를 효과적으로 도입할 수 있다.<sup>11-14</sup>

따라서 본 연구에서는 실리카/NBR 고무 복합재료의 기계적·열적 물성을 증대 시키기 위하여 실리카를 상압플라즈마 처리 하였으며, 처리된 실리카의 표면특성과 관능기의 변화를 XPS 및 접촉각을 통하여 관찰하였으며, 이러한 표면처리가 실리카/NBR 고무 복합재료의 물리적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다

## II. 실험

### 1. 재 료

실리카는 Rhodia Silica Korea Co.에서 생산한 ZEOSIL (amorphous precipitated silica, size; 50 nm)로, 플라즈마 처리 전에 100℃ 오븐에서 24 h 동안 건조 후 사용하였다. 매트릭스로 사용한 고무는 금호석유화학(주)에서 제공한 acrylonitrile butadiene rubber (NBR, 상품명: KNB 40M, acrylonitrile 함량: 28%)를 사용하였다. 플라즈마 처리는 상압플라즈마 (ATMOSTM-Multi, Plasmart)를 사용하였으며, 산소를 1% 함유한 Ar 가스를 캐리어 가스로 이용하였다. 주파수는 플라즈마를 안정적으로 형성시키는 13.56 MHz로 고정하였고, 전압은 300 W를 이용하였다. 캐리어 가스의 주입량은 Mass flow controller (M.F.C)를 사용하여 5 L/min으로 유지하였고, 전극과 실리카의 거리는 아크가 발생하지 않는 8 mm로 고정하였으며, 처리방식은 연속식 방식으로 10 mm/sec의 속도로 처리하였다. 시편은 처리 횟수에 따라 pristine, OP-1, OP-3, 그리고 OP-5로 명명하였다. Figure 1에 본 실험에서 사용한 플라즈마 처리 장치의 모습을 도식하였다. Table 1은 실리카를 합

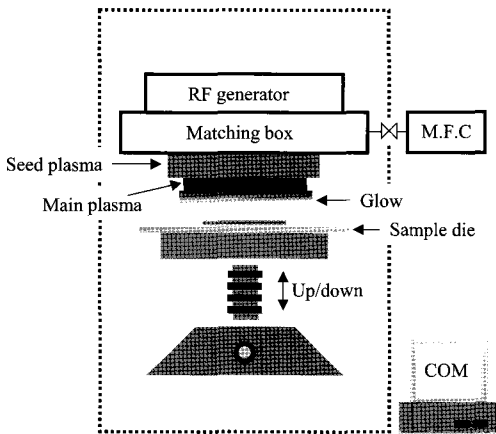


Figure 1. Schematic diagram of plasma treatment reactor.

Table 1. Compound Formulations

Ingredients	Loading [phr]
Rubber	100
Silica	10
Zinc oxide	5
Stearic acid	2
Accelerator <sup>a</sup>	1
Sulfur	2

<sup>a</sup>: N-oxydiethylene-2-benzothiazole sulfenamide

유한 고무배합물의 제조를 위한 조성을 나타낸 것이다. 첫 번째 단계로 배합기 (Farrel사 BANBURY MIXER Model no. 82 BR)에서 고무, 실리카, ZnO와 Steric acid를 넣고 40 rpm의 속도로 배합하고, 두 번째 단계로 accelerator와 황을 넣고 60°C 이하의 온도에서 배합하였다. 그 다음 80°C의 온도로 일정한 앞과 뒷 mill 속도비가 1대 1.3이고 22 rpm의 속도로 회전하는 two roll mill (Farrel R/B [K-04])를 이용하여 5회 밀링 혼합하였다.

2. 실리카의 표면특성

플라즈마로 표면처리된 실리카의 표면 관능기의 변화 스펙트럼을 확인하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, ESCALAB MK-II, VG Scientific Co.)를 통하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 X선 광원은 Mg K<sub>α</sub>를 45° 각도로 사용하

였으며, 챔버내의 압력은 1 × 10<sup>9</sup> torr로 조절하였다.

표면처리된 실리카의 표면자유에너지의 변화를 살펴보기 위하여 Ramehart goniometer를 이용하여 Sessile drop method로 접촉각을 측정하였다. 접촉각의 측정은 임계 표면장력을 측정하기 위해 젖음액 (wetting liquids)을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5 sec 이내에 측정하였다. 접촉각 측정에 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane을 사용하였으며, 각 시편에 대해 10회 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였다.

3. 실리카/NBR 복합재료의 기계적 물성

표면처리에 의한 실리카 표면특성의 변화가 매트릭스내의 분자간 물리적 결합력에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 기계적 계면 물성인 인열에너지 변화 (G<sub>mc</sub>)를 통해 고찰하였다. 인열에너지는 trouser beam 방법으로 만능재료 시험기 (Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 crosshead speed가 2 mm/min인 조건에서 실험하였으며, 아래의 (1) 식으로 구하였다.<sup>15</sup>

$$G_{mc} = \frac{2F}{t} \tag{1}$$

여기에서 F는 측정된 힘이고 t는 시편의 두께를 나타낸다.

4. 실리카/NBR 복합재료의 열안정성

실리카/NBR 고무복합재료의 열분해 개시 온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 무게감량 온도 (T<sub>max</sub>), 열안정성 지수 (A\* · K\*) 그리고 적분 열분해 진행 온도 (integral prcdcedural decomposition temperature, IPDT) 등의 열안정성 인자와 분해 활성화 에너지 (E<sub>i</sub>)를 알아보기 위해 열중량분석기 (Du Pont, TGA-2950)를 이용하여 질소 분위기 하에서 30°C부터 850°C까지 10 °C/min의 승온 속도를 유지하며 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 실리카의 표면특성

충전재 표면의 관능기는 고무복합재료 제조시 물리적 특성에 영향을 미치는 중요한 요소이다. Figure 2 플라즈마 표면 처리한 실리카의 XPS spectra를 나타내었다. 실험 결과, 결합에너지 285eV와 532eV부근에서 탄소와 산소피크를 확인할 수 있었으며, 미처리된 실리카와 비교하여 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 탄소 피크는 감소하는 반면에 산소의 피크는 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

표면처리된 실리카의 산소함량을 Table 2에  $O_{1s}/C_{1s}$  비로 나타내었다. 그 결과, 처리된 시편의 경우 미처리 시편과 비교하여 급격한 산소함량의 증가를 보였고, 처리 시간이 증가할수록 산소함량이 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 실리카 표면에 산소가 함유된 극성 관능기가 효과적으로 도입된 것을 확인할 수 있었고, 상압 산소

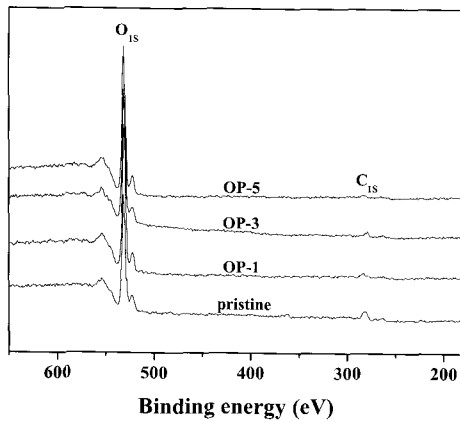


Figure 2. XPS survey scan spectra of the silica by plasma treatment studied.

Table 2. Results of The  $O_{1s}/C_{1s}$  Ratio of The Silica Studied

	pristine	OP-1	OP-3	OP-5
$O_{1s}/C_{1s}$ (%)	3.92	9.51	10.93	11.50

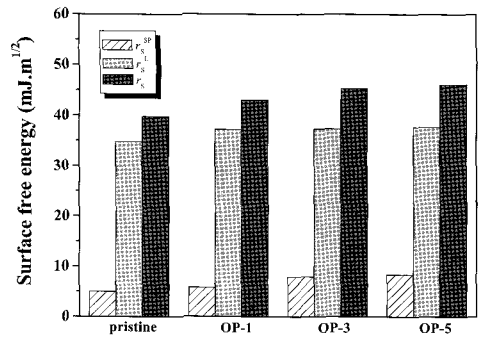


Figure 3. Results of surface free energy of the silica by plasma treatment studied.

플라즈마 처리가 관능기 도입에 탁월한 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.

플라즈마 처리한 실리카의 표면자유에너지( $\gamma_s$ )변화를 Figure 3에 나타내었다. 실험 결과, 표면처리된 시편은 미처리 시편과 비교하여 비극성 ( $\gamma_s^L$ ) 및 극성 요소 ( $\gamma_s^{SP}$ )가 모두 증가하였고, 처리시간이 증가할수록 비극성 요소는 큰 변화를 보이지 않았지만 극성 요소는 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞의 XPS 결과에서 살펴 본 바와 같이 실리카의  $O_{1s}/C_{1s}$  비가 증가할수록 실리카의 표면자유에너지의 극성요소가 점차 증가한 결과로서, 플라즈마 처리에 따른 실리카 표면에 증가한 산소가 함유된 극성 관능기가 실리카의 표면자유에너지의 극성 요소를 증가시키는 주요한 인자로 판단된다.

#### 2. 실리카/NBR 복합재료의 기계적 물성

무기물인 실리카의 경우 유기물인 고무와의 근본적인 차이로 인해 물성의 증가에는 한계가 있으므로 실리카의 표면개질을 통하여 고무와의 물리적 결합을 증대하여, modulus, 파열에너지, 인장강도, 인열강도, 내균열성, 피로저항과 내마모성 등의 여러 가지 물성을 증가시킨다.<sup>16,17</sup>

시편의 중앙부에서 발생하는 크랙의 저항성을 알아보기 위해 제조된 시편에 대하여 trouser tear test를 실시하였고, 인열에너지를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 인열에너지는 미처리 실리카를 충전한 시편에 비하여 플라

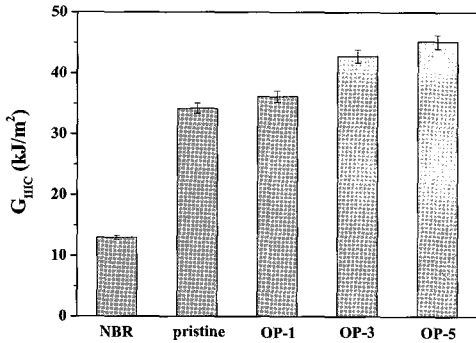


Figure 4. Tearing energy (G<sub>IIIc</sub>) of the silica/NBR composites.

즈마 처리된 시편을 충전한 고무복합재료에서 향상된 물성을 보였으며 또한, 처리시간이 증가할수록 인열에너지가 선형적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는, 산소플라즈마 처리에 의해 실리카 표면에 도입된 C=O, O-C-O 그리고 O-C=O와 같은 산소가 함유된 극성 관능기와 NBR 고무의 CN기와의 물리적 결합이 증대되어 상대적으로 미처리 실리카와 비교하여 기계적 물성이 향상되는 것으로 판단되며, 산소를 함유한 극성 관능기가 극성 고무인 NBR과의 계면에서의 결합력을 향상시키는 주요한 인자로 판단된다.<sup>18</sup>

### 3. 실리카/NBR 복합재료의 열안정성

고무의 분해 현상은 고무 내에 존재하는 고분자 사슬이 무질서하게 끊어져 말단기로부터 분해가 일어나거나 또는 결사슬이 분해하여 떨어지는 반응이 있으며, 이러한 현상은 고무의 물성저하를 가져오며 이를 향상시키기 위한 여러 연구들이 진행되고 있다. 본 실험에서는 실리카 표면의 특성변화가 실리카/NBR 복합재료의 열안정성에 어떠한 영향을 주는지 TGA 분석을 통해 살펴보았다.<sup>19</sup>

Figure 5는 처리시간에 따른 실리카의 TGA 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면 처리한 실리카의 경우 미처리 실리카와 비교하여 열안정성이 향상되어 잔류량이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 열안정성을 잔류량만으로 설명하기 부족하므로 열안정성 인자와 분해활성화 에너지 (E<sub>i</sub>)를 살펴보았다.

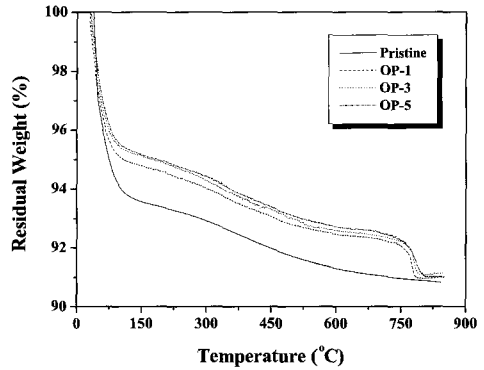


Figure 5. TGA thermograms of the silica by plasma treatment studied.

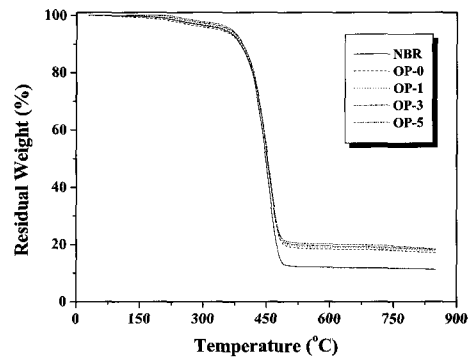


Figure 6. TGA thermograms of the silica/NBR composites.

일반적으로 물질의 조성분석, 공중합물의 분석 그리고 열안정성 등을 측정하는 방법으로 열중량 분석 (TGA)이 사용되고 있으며, 이는 열안정성 인자, IDT, 그리고 IPDT 등을 통해 물질의 열안정성을 측정할 수 있는 정량적인 분석방법이다. 특히, Doyle에 의해 제안된 IPDT는 TGA 분석을 통해 얻어진 면적의 비를 통해서 얻을 수 있는 정량적인 값으로 열안정성에 대한 높은 재현성을 보여준다.<sup>20,21</sup> Figure 6은 실리카/NBR 복합재료의 열분석도를 나타낸 것으로, 이를 통해 얻어진 열안정성 인자들은 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 미처리 실리카와 비교하여 표면처리된 실리카가 충전된 고무복합재료의 IDT와 IPDT가 증가한 것을 관찰할 수 있었으며, 처리시간이 증가할수록 열안정성이 증가하였다.

**Table 3. Thermal Stability of Silica/NBR Composites by Plasma Treatment**

	IDT(°C)	T <sub>max</sub> (°C)	A*·K*	IPDT(°C)	E <sub>i</sub> [kJ/mol]
NBR	406	456	0.689	595	137
Pristine	409	456	0.818	701	140
OP-1	412	457	0.836	715	141
OP-3	413	458	0.849	727	143
OP-5	419	460	0.860	736	153

또한, E<sub>i</sub>를 통해서도 열안정성에 대한 유용한 정보를 얻을 수 있다. E<sub>i</sub>는 가교구조를 이루는 고분자 물질이 외부의 열에너지에 의해 분자결합이 분해될 때 필요한 에너지로서, 높은 E<sub>i</sub>를 나타낼수록 열분해가 늦게 진행됨을 의미하고 이는 곧 높은 열안정성을 나타낸다. 본 실험에서 E<sub>i</sub>는 아래의 (1)식에 나타낸 Coast와 Redfern (C-R) 방법을 이용하여 구하였다.<sup>22</sup>

$$\ln\left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\frac{AR}{\beta E_i} \left(1 - \frac{2RT}{E_i}\right) - \frac{E_i}{RT} \quad (2)$$

여기서, α는 분해분율 (decomposed fraction), A는 지수 앞자리 인자, β는 승온속도, E<sub>i</sub>는 분해활성화 에너지 (J/mol), R은 기체상수 그리고 T는 절대온도 (K)를 각각 나타낸다.

Figure 6의 열분석도로부터 식 (2)를 이용하여 구한 ln[-ln(1-α)/T<sup>2</sup>] vs 1/T 값으로부터 직선의 기울기를 구한 후 R을 곱하여 구한 E<sub>i</sub> 값을 Table 3에 정리하였다. 실험 결과, 앞서 살펴본 결과와 같이 표면처리된 시편과 처리시간이 증가할수록 가장 큰 E<sub>i</sub> 값을 나타내었다. 이는 기계적 물성의 향상과 동일하게 플라즈마 표면처리에 따른 실리카 표면의 산소를 함유한 극성 관능기의 증가로 인해 NBR 고무와 계면에서의 상호작용이 증대되었기 때문으로 판단된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 산소플라즈마 처리된 실리카가 실리카/NBR 고무복합재료의 기계적 물성과 열안

정성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 실험 결과, 플라즈마 처리에 의해 실리카 표면에 산소를 함유한 극성 관능기가 효과적으로 도입이 되었으며, 처리시간이 증가할수록 함량도 증가하였다. 이러한 극성 관능기의 도입은 실리카의 표면자유에너지의 극성 요소를 증가시켰다. 또한, 표면처리된 실리카가 충전된 고무복합재료의 기계적 물성과 열안정성이 향상된 결과를 보였으며, 산소를 함유한 극성 관능기가 가장 많이 도입된 OP-5 시편에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이를 통해, 산소 플라즈마 처리에 의해 실리카 표면에 도입된 극성 관능기가 NBR 고무와 계면에서 상호작용을 증대시켜 물리적 성질이 향상되는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. C. D. R. Rotheron, "Fillers and surface treatment", *Plastics Additives & Compounding*, **4**, 12 (2000).
2. Y. C. Ou, Z. Z. Yu, A. Vidal, and J. B. Donnet, "Effects of alkylation of silica filler on rubber reinforcement", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 834 (1994).
3. A. P. Legrand, "The Surface Properties of Silicas", *Jonh Wiley & Sons*, New York (1998).
4. J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, and R. F. Wolf, "Fine particle reinforcing silicas and silicates in elastomers", *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 1286 (1959).
5. T. A. Okel and W. H. waddell, "Silica properties/rubber performance correlation. Carbon black-filled rubber compounds", *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 217 (1994).
6. J. J. Pripiat and J. Uytterhoeven, "Hydroxyl content in silica gel aerosil", *J. Phys. Chem.*, **66**, 800 (1962).
7. J. J. Pripiat, M. C. Gastuche, and R. Brichard, "Surface heterogeneity in silica gel from kinetics of isotopic exchange OH-OD", *J. Phys. Chem.*, **66**, 805 (1962).
8. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black, Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement", *Marcel Dekker*, New York (1976).

9. G. Kraus, "Science and Technology of Rubber", ed. by F. R. Eirich, Chap. 8, Marcel Dekker, New York (1976).
10. L. Bokobza, L. Ladouce, Y. Bomal, and B. Amram, "Infrared dichroism and birefringence studies of silica-filled styrene-butadiene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1006 (2001).
11. S. J. Park and J. B. Donnet, "Anodic surface treatment on carbon fibers: determination of acid-base interaction parameter between two unidentical solid surfaces in a composite system", *J. Colloid Interface. Sci.*, **206**, 29 (1998).
12. S. J. Park, Y. S. Jang, and K. Y. Rhee, "Interlaminar and ductile characteristics of carbon fibers-reinforced plastics produced by nanoscaled electroless nickel plating on carbon fiber surfaces", *J. Colloid Interface. Sci.*, **245**, 383 (2002).
13. A. Vaskelis, "Coatings Technology Handbook", Marcel Dekker, New York (1990).
14. H. V. Boening, "Plasma Science and Technology", Cornell Press, New York (1982).
15. A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Phil. Trans. R. Soc. London*, **A. 221**, 163 (1921).
16. P. Sae-oui, U. Thepsuwan, and K. Hatthapanit, "Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent", *Polymer Testing*, **23**, 397 (2004).
17. S. J. Park and J. S. Kim, "Modification produced by electrochemical treatments on carbon blacks microstructures and mechanical interfacial properties", *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
18. L. E. Cascarini De Torre, E. J. Bottani, A. Martinez-Alonso, and A. Cuesta, "Effects of oxygen plasma treatment on the surface of graphitized carbon black", *Carbon*, **36**, 277 (1998).
19. D. R. Matthan, "Rubber Engineering", McGraw-Hill, New York (2000).
20. C. D. Doyle, "Kinetics analysis of thermogravimetric data", *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
21. S. J. Park, H. C. Kim, H. I. Lee, and D. H. Suh, "Thermal stability of imidized epoxy blends initiated by N-benylpyrazinium hexafluoroantimonate salt", *Macromolecules*, **34**, 7573 (2001).
22. D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan, and K. N. Ninan, "Catalysis of the cure reaction of bisphenol A dicynate. A DSC study", *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 1103 (1999).