

폴리이미드의 합성과 필름의 물성에 미치는 디아민과 용매의 효과

최형기·이호식·정창남*·김점식

한양대학교 공과대학 공업화학과
*순천대학교 공과대학 고분자공학과
(1991년 6월 13일 접수)

The Effect of Diamine and Solvent on The Synthesis of Polyimides and Their Film Properties

Hyeong-Ki Choi, Ho-Sik Lee, Chang-Nam Chung* and Jum-Sik Kim

Department of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of Polymer Engineering, College of Engineering,
Suncheon University, Suncheon 540-070, Korea

(Received June 13, 1991)

요 약

폴리이미드의 전구체인 폴리아미산을 benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) 와 4, 4'-diamino diphenyl methane (MDA) 혹은 MDA 와 3, 3'-dimethyl benzidine (OTB) 의 혼합디아민과 용액축중합반응에 의하여 합성하였다. 반응용매로는 m-cresol 과 m-cresol/xylene 의 혼합용매를 사용하였다. TGA 분석 결과 폴리이미드 필름은 초기분해 온도가 540 °C-590 °C 의 범위로서 내열성이 우수하였다. DSC 분석으로 중합체의 유리전이온도는 340 °C 이상임을 확인하였다. 폴리이미드 필름은 양호한 기계적, 전기적 물성값을 갖는 시료에서 인장강도가 16 Kg/mm² 이상이었고, 절연과피전압이 200 KV/mm 정도였다. 대체로 MDA 만을 디아민으로 사용한 단일중합체보다 MDA/OTB 공중합체의 물성이 우수하였고, m-cresol 에서 합성한 중합체보다 m-cresol/xylene 혼합용매계에서 합성한 중합체의 물성값이 우수하였다.

Abstract : Polyamic acids, precursor polymers of polyimides have been obtained by the solution polycondensation of benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA) with 4, 4'-diamino diphenyl methane (MDA) and/or 3, 3'-dimethyl benzidine (OTB). The reaction was carried in two solvent systems such as m-cresol and m-cresol/xylene mixture. The results of TGA analysis showed that the polyimide films had good thermal stability with the initial decomposition temperature ranging from 540 °C to 590 °C. According to DSC analysis of polymers, the glass transition temperature was over 340 °C. Polyimide film samples, showed good mechanical and electrical properties, had over 16 Kg/mm² of tensile strength and about 200 KV/mm of dielectric breakdown voltage.

The properties of the copolymer from MDA/OTB were better than those of the homopolymer from MDA. And the polymer synthesized in m-cresol had lower properties than that obtained in m-cresol/xylene.

1. 서 론

우주개발과 더불어 고내열성수지의 필요성이 인식된 이후 여러가지 방향족계 혹은 복소환계 고내열성수지가 개발되었다. 그중에서 내열성능이 특히 우수하고 물리, 화학적 성질이 뛰어나 최근들어 가장 주목받고 있는 수지가 폴리이미드이다.

폴리이미드는 주된 성질인 고내열성과 더불어 내연소성, 전기적특성, 내마모성, 내화학약품성, 내방사선성 등이 우수하여 고기능성 엔지니어링플라스틱으로 각광을 받고 있다[1]. 그러나 원료와 반응용매가 매우 비싸기 때문에 폴리이미드수지는 특수용도 또는 고가품에 한정 사용되는 경향이 있다.

폴리이미드의 연구동향을 살펴보면 성형가능한 범위의 극한 내열성을 갖는 것은 개발 초기에 달성되었기 때문에 그 후로는 내열성과 균형을 취하면서 가공성이나 가격을 개선하는 방향으로 나아가고 있다[1].

본 연구에서는 폴리이미드용액상태로 가공이 가능한 고내열성 필름용도의 폴리이미드를 합성함을 목적으로 하고 있다.

폴리이미드필름은 주로 FPC (flexible printing circuit) 판에 사용되고 있고, TAB (tape automated bonding) 용 기관으로서의 이용도 증대하고 있으며 반도체 등 전자부품으로서의 응용도 기대되고 있다[2, 3].

축합형폴리이미드는 사염기산이무수물과 디아민을 용액축중합반응시켜 용매가용성의 폴리이미드(PAA)를 만든 후 고온에서의 탈수고리화반응에 의하여 불용성의 폴리이미드를 제조하는 2단계 반응으로 합성한다.

폴리이미드의 반응용매로는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone), DMAc (dimethyl acetamide)를 주로 이용하고 있으며 일부 제품에서 DMF (dimethyl formamide), DMSO (dimethyl sulfoxide) 등을 이용하고 있다[4~7]. 그러나, 최근에는 특허를 중심으로 비교적 가격이 저렴한 phenol, cresol, xylenol 등의 phenol계 용매를 반응용매로 사용하는 연구가 진행되고 있다[8, 9].

본 연구에서는 반응용매로서 m-cresol을 사용하였고, 일부시료의 합성시 m-cresol에 xylene을 혼합사

용하여 xylene의 혼합이 제막된 필름의 성질에 미치는 영향을 검토하였다.

폴리이미드의 합성원료로서는 산성분으로 BTDA를, 디아민성분으로 MDA를 사용하였고, MDA 외의 디아민으로서 OTB를 공중합모노머로 이용하여 강도와 탄성율을 높이고, 치수안정성을 부여하고자 하였다.

합성한 폴리이미드를 폴리이미드필름으로 제조하여 반응모노머 및 반응용매에 따른 내열성, 기계적특성 및 전기적특성을 비교, 검토하였다.

2. 실험

2. 1. 시약

폴리이미드합성의 반응모노머로서 사염기산이무수물은 benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA, Aldrich Chemical Co., 97%)를 아세트산 무수물로 재결정하여 사용하였고, 디아민은 4, 4'-diamino diphenyl methane (MDA, Janssen Chemical Co., 97%)과 3, 3'-dimethyl benzidine (OTB, 한국협화 Co., 98.5%)을 에탄올로 재결정하여 사용하였다.

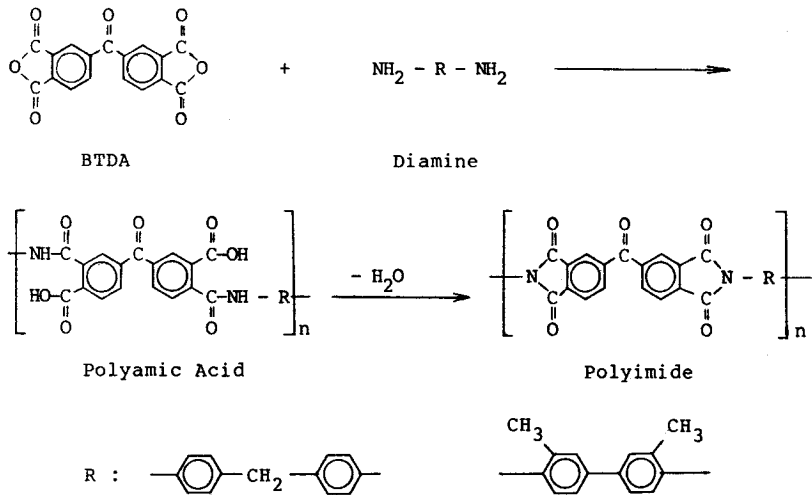
반응용매로는 m-cresol (Junsei Chemical Co., 98%) 및 xylene (Junsei Chemical Co., 98%)을 사용하였다.

2. 2. 폴리이미드 (폴리이미드 조성물)의 합성

반응기에 규정의 반응용매를 넣고 디아민 0.25 mole을 투입하여 완전히 용해한 다음, BTDA 0.25 mole을 넣고 60~100°C의 반응온도에서 폴리이미드 조성물을 합성하였다. 반응경로를 Scheme 1에 나타내었다.

2. 3. 폴리이미드필름의 제조

반응생성물을 깨끗한 유리판과 주석판 (tin plate) 위에 필름제작기 (Bar Coater RDS-50)로 일정하게 도포하고, 감압오븐에서 5 mmHg의 감압으로 100°C에서 1시간, 200°C에서 30분, 250°C에서 1시간에 걸쳐서 필름을 제조하였다.



Scheme 1. Synthesis of polyimide.

2. 4. 기기 및 분석

2. 4. 1. 단량체 및 중합체확인

합성한 폴리아미산과 폴리이미드의 확인은 적외선 분광분석기 (IR, Perkin-Elmer 735 B) 와 원소분석기 (Perkin-Elmer 240DS) 를 사용하였다.

2. 4. 2. 결정성

결정성의 확인은 X-선 회절분석기 (Rigaku D/MAX-III A) 로 니켈 필터 Cu-K α 선을 사용하여 2 θ 의 값이 5 ° 에서 40 ° 까지 주사속도 8 °/min 로 측정하였다.

2. 4. 3. 상대중합도

중합체의 중합도는 Ubbelohde 점성도계를 사용한 고유점성도 (inherent viscosity) 로 나타내는 상대중합도로 확인하였다. 고유점성도의 측정은 NMP 를 용매로 용매 100 ml 당 중합체 0.5 g 의 농도로 30 ° C 에서 측정하였다.

2. 4. 4. 겔보기 점성도

겔보기 점성도는 폴리아미산조성물을 감압탈수시킨 후 Brookfield 점성도계 (Rheoset) 를 사용하여 RV 29 Spindle 로 30 ° C 에서 측정하였다.

2. 4. 5. 내열성

중합체의 내열성은 열중량분석기 (TGA, Rigaku 8150) 와 시차주사열량계 (DSC, DuPont 1090) 를 사용하여 측정하였고, 각 분석은 질소분위기하에서 TGA 는 승온속도 10 ° C/min, DSC 는 5 ° C/min 로 측정하였다. 공기 중에서의 등온내열특성은 순환식 전기로를 이용하여 350 ° C 에서 72 시간 동안 실험하여 측정하였다.

2. 4. 6. 기계적 특성

기계적 특성값으로는 인장강도와 인장신도를 Instron type 의 Universal Testing Machine Toyo Baldwin Co. Utm-4-100) 을 사용하여 cross-head speed 10 mm/min, load cell 5 Kg · f, 시편의 폭 0.5 cm, gage length 를 1.0 cm 로 측정하였다.

2. 4. 7. 전기적 특성

전기적 특성은 Dielectric Breakdown Voltage Tester (Beckman Co.) 를 이용하여 short time method 로 절연파괴전압을, 저항측정기 (Advantest TR 8601) 로 체적저항과 표면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 폴리이미드 (폴리아미산 조성물) 합성

본 실험에서는 페놀계 용매인 m-cresol 을 사용하여

축중합반응의 반응온도를 60 °C 에서 100 °C 까지 변화시키면서 BTDA 와 MDA 의 반응성을 검토하였다. 60 °C 이하의 온도에서는 반응물이 용해되지 않고, 100 °C 이상에서는 폴리아미산이 이미드화되는 비율이 커서 다량의 물이 생성되고 수지조성물의 겔화가 일어나 생략하였다.

Fig. 1 은 모노머농도의 변화에 따른 고유점성도값으로 80 °C 에서 120 분간 반응시킨 후 측정된 고유점성도는 18-23 % 의 농도에서는 변화가 거의 없었으나 25 % 에서는 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 수지용액의 겔보기점성도는 23 % 이상의 모노머농도에서는 겔상으로 용용이 불가능하였다.

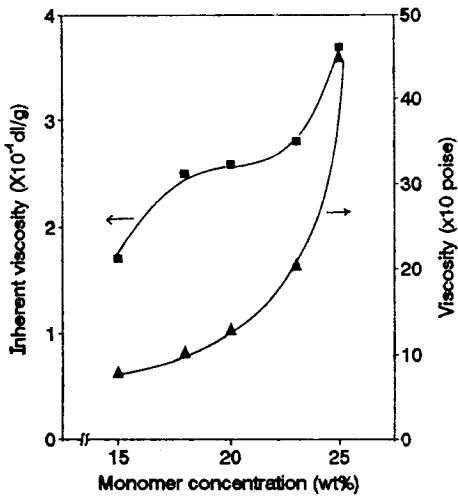


Fig. 1. Effect of monomer concentration on the inherent viscosity of polyamic acid and the viscosity of it's solution obtained from BTDA and MDA in m-cresol at 80 °C.

Fig. 2 에 반응모노머농도 20 % 인 경우 반응온도에 따른 중합체의 고유점성도를 나타내었다. 고유점성도는 반응온도에 따라서 큰 차이는 없었으나 80 °C 이상에서는 감소하는 경향을 보이고 있는데 이 현상은 일부의 폴리아미산이 이미드로 전화되어 분자쇄가 보다 강직해지기 때문이거나 혹은 이미드로의 전화시 부생되는 물에 의한 분해가 일어나기 때문에 중합도가 저하된다고 해석하였다.

m-Cresol 반응용매 내에서 반응모노머농도 20 % 로 일정하게 합성했을 경우 MDA 와 OTB 의 공중합 결

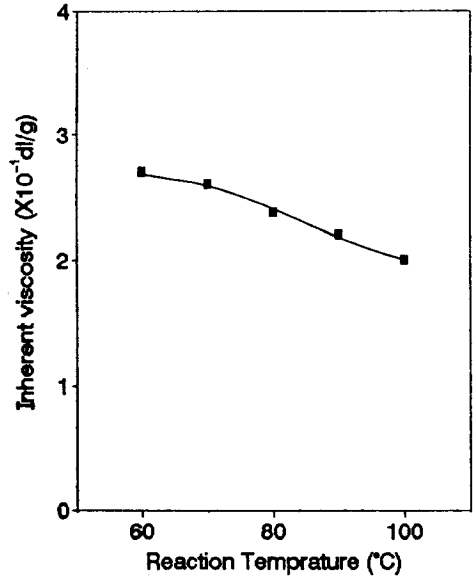


Fig. 2. Effect of reaction temperature on the inherent viscosity of polyamic acid obtained from BTDA and MDA in m-cresol.

과를 Fig. 3 에 나타내었다. OTB 의 혼합비율이 많을수록 고유점성도는 낮았으며 120 분 반응시의 고유점성도는 0.20-0.24 dl/g 이었다. OTB 를 전체 디아민중 25 % 이상 공중합시키는 반응은 용해성이 저하되어 반응성이 너무 낮고 반응시간이 경과할 수록 석출되는 현상이 일어나 생략하였다.

Fig. 3 의 결과 중 혼합량이 가장 큰 MDA/OTB = 7.5/2.5 인 중합계에 있어서 반응시간과 반응온도에 따른 고유점성도변화를 Fig. 4 에 나타내었다. 공중합비율이 MDA/OTB = 7.5/2.5 인 중합계에 있어서 반응온도가 높을수록 초기고유점성도는 커지나, 반응시간이 경과하면서 고유점성도가 오히려 저온의 경우보다 작은 경향을 알 수 있었다. 이 현상도 고온반응일수록 중합체가 형성되면서 아미산의 일부가 이미드화되기 때문에 발생하는 분자쇄의 유동저하 및 부생되는 물의 영향으로 해석된다.

반응용매인 m-cresol 에 xylene 을 혼합사용하여, 이 용매의 비극성이 중합체의 분산에 미치는 영향과 그에 따른 고유점성도 및 수지 용액의 점성도를 측정하여 Fig. 5 에 나타내었다. BTDA 와 MDA 를 사용하여 모노머농도 20 % 로, 75 °C 에서 120 분간 실험한 결과

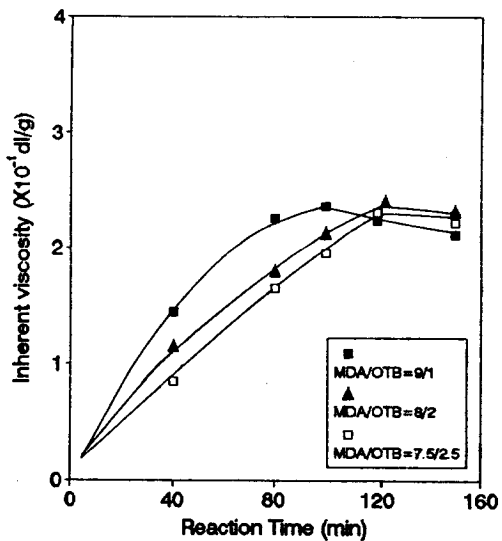


Fig. 3. Effect of diamine ratio of MDA/OTB on the inherent viscosity of polyamic acid (m-cresol).

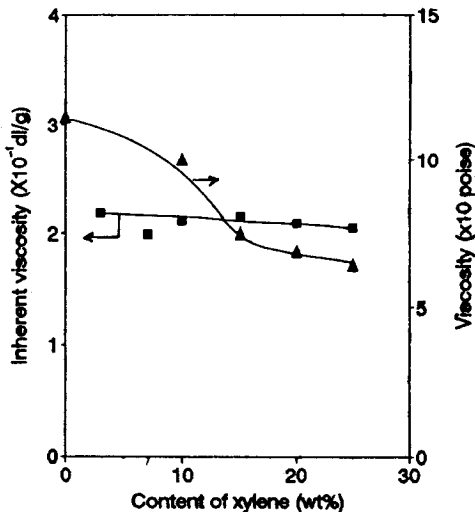


Fig. 5. Effect of solvent composition of m-cresol/xylene on the inherent viscosity of polyamic acid and the viscosity of its solution obtained from BTDA and MDA.

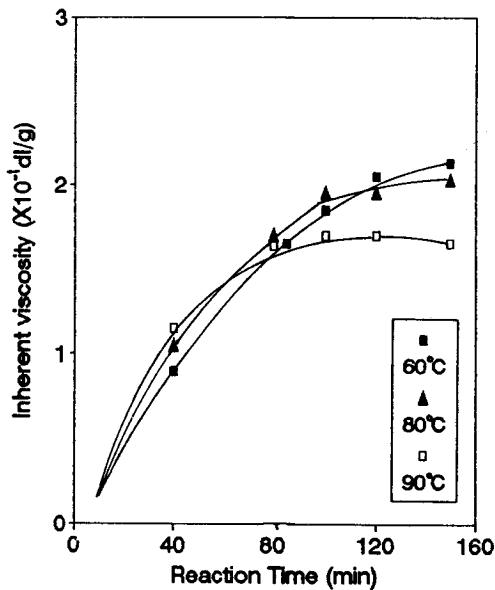


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the inherent viscosity of copolymer (MDA/OTB=7.5 mole/2.5 mole).

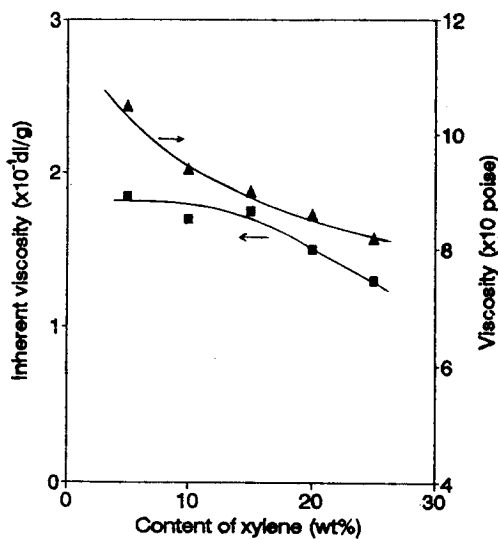


Fig. 6. Effect of solvent composition of m-cresol/xylene mixture on the inherent viscosity of polyamic acid and the viscosity of its solution obtained from BTDA and MDA/OTB (MDA/OTB=7.5 mole/2.5 mole).

중합체의 고유점성도는 대체로 0.2 dl/g 내외로 일정 하였으나 xylene의 사용량이 증가함에 따라 수지 조성물의 겔보기점성도가 감소함을 알 수 있었다. Xylene의 사용량이 15%가 될 때까지는 점성도 감소의 효과가 매우 크게 나타났으며, 25% 이상 사용시는 반응물이 석출되는 현상이 일어나 더 이상 혼합량을 증가시킬 수 없었다. Fig. 6의 MDA/OTB 공중합체에서는 xylene 함량이 15% 이상인 경우 고유점성도가 감소하였다. 이 실험은 xylene의 영향으로 80°C 이상에서는 석출되는 경향이 있어서 장시간 반응이 불가능하므로 75°C에서 120분간 실시하였다.

Xylene을 혼합사용하는 경우 m-cresol 단일용매를 사용한 반응과 비교하여 동일모노머 농도인 경우 수지용액의 겔보기점성도를 줄일 수 있음을 알 수 있었다.

3. 2. 폴리아믹산의 구조와 성질

3. 2. 1. 중합체의 명명

합성된 중합체 중에서 물성을 측정하기 위한 시료의 명명을 Table 1에 표시하였다. 시료는 반응용매로서 80°C에서 반응하여 얻은 m-cresol계와 75°C에서 얻은 m-cresol/xylene계 중에서 디아민으로서 MDA를 사용한 시료와 MDA/OTB의 공중합시료를 택하여 비극성 용매의 혼합효과와 공중합효과를 비교하고자 하였다. 각 시료 공히 반응모노머농도 20%로서 반응시간은 120분이다. H는 디아민으로서 MDA만을 사용한 단일중합체(homopolymer)이며, C는 MDA/OTB의 공중합체(copolymer)이다.

Table 1. Abbreviation of Polyimide Samples

Sample	Diamine (MDA/OTB)	Solvent (m-cresol/xylene)
H1	100/0	100/0
H2	100/0	90/10
H3	100/0	80/20
C1	75/25	100/0
C2	75/25	90/10
C3	75/25	85/15

3. 2. 2. 점성도 안정성

폴리아믹산수지 조성물은 장기점성도안정성이 매우

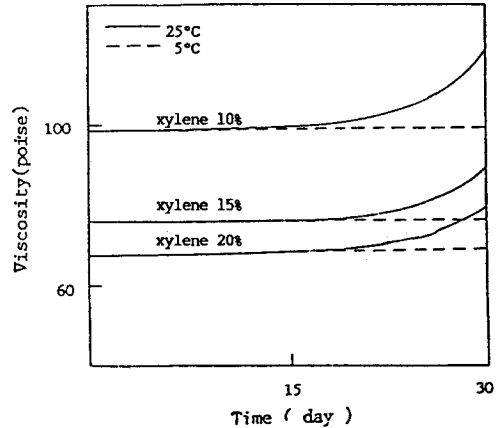


Fig. 7. Effect of m-cresol/xylene mixed ration on the viscosity stability of polyamic acid solution.

중요하다. 폴리이미드수지 조성물은 보통 중간체인 폴리아믹산 형태로 제조되기 때문에 용액상태로 장시간 보존할 경우 아믹산의 일부가 이미드화되어 수지 조성물의 점성도가 현저히 상승하게 된다.

Fig. 7은 m-cresol/xylene 혼합용매에서 합성한 수지 조성물의 경시점성도변화를 나타낸 그림으로서 xylene의 첨가량이 많을수록 점성도안정성이 개선됨을 알 수 있었다.

3. 3. 폴리이미드필름의 성질

3. 3. 1. 이미드화반응

본 실험에서는 IR spectra 분석을 통해 내부기준피크인 1020 cm^{-1} 의 벤젠고리의 진동피크와 1777 cm^{-1} 의 이미드 피크의 흡광도의 상대 비교, 그리고 폴리아믹산의 피크인 1540 cm^{-1} 내외의 상대비교로서 이미드화율을 측정하였다. 폴리아믹산을 각각 100°C, 200°C, 300°C의 온도로 가열하여 제조한 폴리이미드필름을 FT-IR로 분석하여 1020 cm^{-1} 를 내부기준피크로 하고 이미드 피크인 1777 cm^{-1} 와 폴리아믹산피크인 1540 cm^{-1} 를 각각 상대비교한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

폴리아믹산의 A_{1540}/A_{1020} 값은 초기에 3.25였으나 온도와 시간이 증가함에 따라 감소하였고 300°C로 가열한 경우 1시간이 경과하면 거의 0이 되어 이미드화가 완료되었음을 알 수 있었다. 또한 이미드화

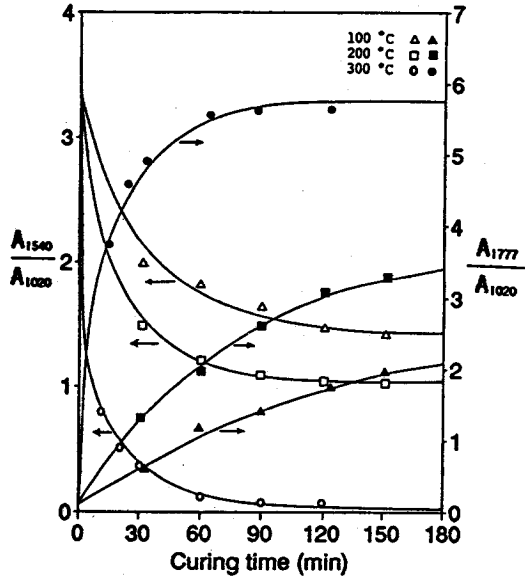


Fig. 8. Kinetics of imidization of polyamic acid at various temperature (BTDA/MDA).

율의 최고가 되는 $\frac{A_{1777}}{A_{1020}}$ 은 온도와 시간이 증가함에 따라 커졌으며 300 °C 로 가열한 경우 1 시간 후에 5.4 가 되고 더 이상 증가하지 않아 이미드화가 완료되었음을 알 수 있었다.

3. 3. 2. 결정성

Fig. 9 에 나타낸 폴리아믹산과 폴리이미드필름의 X-선 회절분석결과에서, 폴리아믹산은 무정형에 가까우나 $2\theta = 17-18^\circ$ 에서 약간의 회절이 있는 반면, 아믹산이 이미드화된 필름에서는 전혀 회절패턴을 나타내지 않아 폴리이미드는 완전무정형임을 확인하였다.

3. 3. 3. 내열성

Fig. 10 에 나타낸 TGA 곡선에서 중량감소가 10% 일 때의 온도를 분해 온도라고 규정하였을 경우 본 실험에서 합성한 폴리이미드수지는 분해온도가 550 °C 이상인 고내열성의 수지임을 알 수 있었다. 특히 MDA 와 OTB 의 공중합반응으로 얻어진 시료는 900 °C 이상의 온도에서도 잔류중량이 50% 이상으로서 높은 내열성을 보여주었다. Xylene 의 혼합 효과는 MDA 단일중합체에서는 혼합계의 내열성이 다소

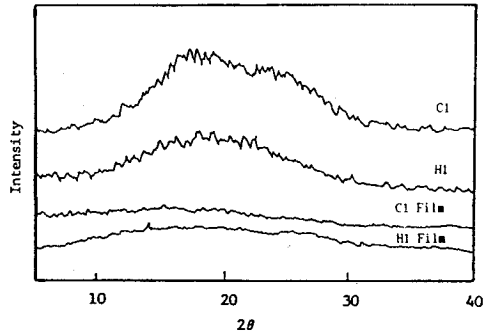


Fig. 9. X-ray diffraction diagram of polyamic acid and polyimide film.

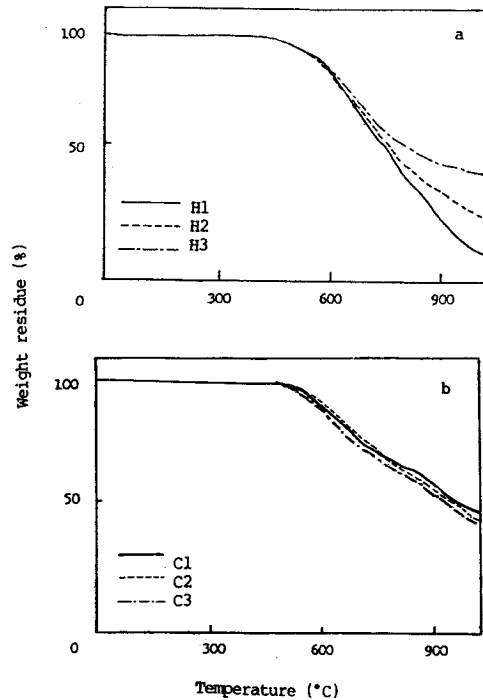


Fig. 10. TGA curves of polyimides. a:homopolymer, b:copolymer

양호하였으나 공중합계에서는 명확한 첨가효과가 없었다. Table 2 에서 DSC 로 측정된 폴리이미드의 Tg 값은 대체로 340 °C 이상으로 나타났으나 일부시료의 Tg 는 명확히 확인할 수 없었다.

Table 2. T_g of Polyimides Observed by DSC Analysis

Sample	T_g (°C)
H1	352.43
H2	343.59
H3	346.40
C1	361.31
C2	354.20
C3	- *

또한 장기내열성을 예측하기 위하여 350 °C 의 순환식 전기로에서 72 시간 동안의 중량변화를 측정 한 결과를 Fig. 11 에 나타내었다. 각 시료 공히 4 % 미만의 중량감소를 나타내었으며 특히 공중합한 시료의 경우 2 % 미만의 중량감소만 나타나 수분 등의 기타 감량을 고려한다면 거의 중량감소가 없는 좋은 내열성을 보여주었다.

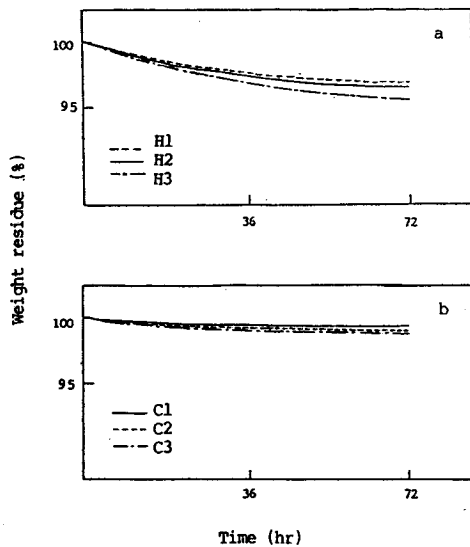


Fig. 11. Isothermal weight retention in air at 350 °C.
a: homopolymer, b: copolymer

3. 3. 4. 기계적 특성

Table 3 에 인장강도와 인장신도를 나타내었다. 인장강도는 단일중합체에서는 xylene 을 혼합용매로

Table 3. Mechanical Properties of Polyimide Films

Sample	Tensile Strength (Kg/mm ²)	Tensile Strength at 5% Elongation (Kg/mm ²)	Elongation (%)
H1	9.5	7.5	37.5
H2	15.0	10.7	43.0
H3	14.4	10.9	39.5
C1	17.4	11.7	32.0
C2	17.9	11.9	24.0
C3	16.3	11.2	27.0

이용한 H2 및 H3 시료에서 14-15 kg/mm² 으로 높은 값을 나타내어, 비극성의 혼합용매에 의한 분자쇄의 분산 효과 및 배향효과가 양호함을 확인할 수 있었다. 전체적으로는 MDA/OTB 의 공중합체가 비교적 큰 인장강도를 나타내었으며, 인장신도는 대체로 27-43 % 의 범위이지만 인장강도가 높은 시료일수록 인장신도는 낮게 나타났다.

5 % 인장시의 응력값도 역시 디아민공중합체와 반응용매로서 m-cresol 에 xylene 을 혼합사용한 시료가 10.7-11.9 Kg/mm² 의 값으로 우수한 응력값을 나타내었다.

3. 3. 5. 전기적 특성

본 실험에서 합성한 폴리이미드의 주된 특성중 하나가 전기절연성이다. Table 4 에 전기적 특성값으로 절연과피전압, 체적저항을 및 표면저항을 나타내었다. 절연과피전압은 일부 시료를 제외하고는 거의 200 KV/mm 의 값에 근접하여 우수하였고, 공중합체의 경우 체적저항율은 10¹⁶ Ω · cm, 표면저항율은 10¹⁵ Ω

Table 4. Electrical Properties of Polyimide Films

Sample	Dielectric Breakdown Voltage (KV/mm)	Volume Resistivity (10 ¹⁵ Ω · cm)	Surface Resistivity (10 ¹⁴ Ω)
H1	225.9	1.9	2.0
H2	214.5	3.8	1.8
H3	187.6	24.5	1.9
C1	197.4	37.7	9.2
C2	202.0	33.2	17.4
C3	210.4	31.8	11.9

정도로 양호하여 고절연성수지임을 나타내었다. 디아민의 공중합효과나 xylene 의 혼합효과는 명확히 확인하지는 못하였으나 체적저항율과 표면저항율은 공중합체가 약간 높았다.

4. 결 론

카르복시산무수물로 BTDA, 디아민으로는 MDA 혹은 MDA 와 OTB 와의 혼합물을 사용하여 m-cresol 혹은 m-cresol/xylene 을 용매로 하여 폴리이미드 (폴리아믹산) 를 합성하였으며, 디아민의 공중합과 용매의 혼합이 생성중합체의 고유점성도 및 제조된 필름의 각종 물성에 미치는 영향을 검토한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MDA 단일중합체보다는 MDA 와 OTB 를 공중합하여 얻은 폴리이미드 필름의 인장강도가 높아, m-cresol 과 m-cresol/xylene 용매에서 합성한 수지의 인장강도가 각각 17.4 kg/mm² 와 17.9 kg/mm² 이었다.
2. 전기특성값은 우수한 시료에서 절연파괴전압이 약 200 kv/mm, 체적저항율은 약 10¹⁶Ω · cm, 표면저항율은 10¹⁵Ω 이상으로서 양호한 값을 나타내었다.
3. 폴리이미드의 내열성은 열분해온도가 550 °C 이상 이었고, MDA 와 OTB 공중합체의 내열성이 가장

높아 580 °C 내외였다. Tg는 340 °C 이상으로 확인하였다.

4. m-cresol/xylene 을 반응용매로 사용한 경우 m-cresol 에 대한 xylene 의 첨가량이 증가할수록 제품의 장기저장안정성이 향상되었다.

참 고 문 헌

1. "Dirass Report-10-1", Dia Research Institute, 1987.
2. N. Kinjo, S. Numata and T. Yokoyama, *Plastics*, **34**, 81(1983).
3. M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev and L. A. Laius, "Polyimides", Consultants Bureau, 286, 1987.
4. U. S. PAT. 3,179,614(1965); 3,179,634(1965).
5. C. E. Sroog et al., *Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem. Preprints*, **5**(1), 132(1964).
6. C. E. Sroog et al., *J. Polym. Sci.*, **C16**, 1191(1967).
7. M. L. Wallach, *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. Preprints*, **6**(1), 53(1965).
8. H. Sheffer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3837(1981).
9. JPN PAT. 59-33,325(1984); 60-108,464(1985); 60-217,261(1985).