

## 불소 변성 폴리우레탄의 합성과 표면 개질

임 철 환 · 최 희 성 · 노 시 태<sup>†</sup>

한양대학교 공학대학 화학공학과  
(1999년 6월 28일 접수, 1999년 8월 18일 채택)

### Synthesis of Fluorine Modified Polyurethane and Surface Modification

Chul Hwan Lim, Hee Sung Choi, and Si Tae Noh<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea  
(Received June 28 1999; accepted August 18, 1999)

**요 약:** 과불화 1가 알코올인 N-ethyl-N-2-hydroxyethyl-perfluorooctanesulfonamide(HFA)와 삼관능성 이소시아네이트인 Tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurate(TIHI)를 반응시켜 불소를 함유한 디이소시아네이트(FMD)를 합성한 후, poly(tetramethylene) glycol과 반응시켜 폴리우레탄 표면 개질제인 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)을 합성하였다. 이렇게 합성한 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)을 polyester type의 폴리우레탄(BPU)에 혼합하여 표면 성질과 열적 성질을 각각 접촉각 측정기인 Krüss G-10과 DSC로 측정하였다. 혼합된 폴리우레탄 수지에서 불소 변성 폴리우레탄 함량이 1 wt %로 증가함에 따라서 표면 에너지가 47.82 dyne/cm에서 17.64 dyne/cm로 급격히 감소했으나, 5 wt %에서 10 wt % 범위의 경우에는 접촉각의 변화가 완만하게 관찰되었다. 이와 같은 실험 결과 폴리우레탄 표면 개질제(FMPU)에 함유된 불소의 표면 배향성으로 인하여 표면 성질이 소수성을 띄나 폴리우레탄 표면 개질제(FMPU)의 함량이 5 wt % 이상에서는 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)과 폴리우레탄(BPU)의 비상용성에 기인한 상 분리가 현저히 나타났다. 이와 같은 현상은 폴리우레탄 표면 개질제(FMPU)가 첨가된 폴리우레탄의 열적 성질에서 FMPU의 함량이 5 wt % 이상일 때, 비상용성에 의한 상 분리로 인하여 FMPU 고유의 열적 거동이 관찰됨으로써 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Fluorine modified diisocyanate(FMD) was synthesized from tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurate(TIHI) and N-ethyl-N-2-hydroxyethyl-perfluorooctanesulfonamide(HFA). Fluorine modified polyurethane(FMPU) was also synthesized from FMD and poly(tetramethylene) glycol(PTMG). Modified polyurethanes were made by blending FMPU into the polyester type base polyurethane(BPU). Surface and thermal properties of the blended BPU film was measured by contact angle measurement and DSC. As the amounts of FMPU was increased from 0 wt % to 1 wt %, the surface energy was dramatically decreased from 47.82 dyne/cm to 17.64 dyne/cm. But we observed little change of the contact angle with further increase in the amount of the FMPU up to 10 wt %. The data meant that the surface of the blended polyurethanes was hydrophobic due to the surface arrangement of the fluorine containing moiety in FMPU. Phase separation was induced by the incompatibility of FMPU and BPU for the samples having over 5 wt % of FMPU. The thermal analysis data of these samples showed the thermal behavior of the FMPU itself.

**Keywords:** fluorine modified polyurethane, surface energy, contact angle, hydrophobic

### 1. 서 론

열가소성 폴리우레탄 수지는 오랫동안 사용되어져 온 물질로서 전형적인 (AB)<sub>n</sub> 형태의 공중합체이며 hard segment와 soft segment가 반복되는 구조로 구성되어 있으며, 열적 거동 및 표면 특성과 함께 흥미로운 기계적, 물리적 성질을 가지고 있다. 따라서 열가소성 폴리우레탄 수지는 높은 강인성, 내마모성, 유연성 및 가공성 등으로 인하여 표면 피복제나 인조 피혁용 등의 재료로서 많이 이용되고 있다[1,2].

그러나 이러한 폴리우레탄 수지들이 화학적 가교구조가 형성되지 않았을 경우, 내용매성, 내수성, 내화학적 약품성 등이 떨어지게 되어 응용범위를 제한 받게 된다[3]. 그래서 우레탄 수지의 응용범위와 기능성을 높이기 위하여 폴리우레탄 수지의 고유한 화학적, 기계적 물성은 그대로 유지하면서 높은 온도나 화학 물질에 노출되었을 때, 손상을 줄이고 오염 등을 방지하기 위해서 내식성, 발

수성 등의 표면 특성을 갖는 수지의 연구가 필요하게 되었다[4,5].

고분자 수지로 이루어진 유기 고체 표면에서 발수성, 내식성 및 내오염성과 같은 표면 특성은 고분자 수지 표면의 화학 구조 및 분자 배열에 관련이 있다. 그 중에서도 실리콘 원소나 불소 원소를 도입하여 표면 특성을 변화시키는 연구가 진행되어 왔다[6]. 실리콘이 도입된 고분자 수지의 경우는 실리콘과 고분자 사이의 비상용성으로 인하여 실리콘 원소가 표면쪽으로 배열하여 표면 에너지를 저하시키고 접착성 및 마찰 저항 등의 특성이 향상되는 성질을 보이나 가공성과 기계적 성질이 떨어지는 문제점을 가지고 있다[7]. 이에 반해서 불소를 함유한 고분자 수지의 경우는 고분자 기질 물질과 불소 사이의 비상용성으로 인하여 불소 원소들의 높은 표면 배향성을 나타낸다. 또한 불소 함유 수지들은 열적, 화학적 안정성 및 화학 약품에 대한 저항성이 우수하여 여러 가지 발수제, 가공제, 코팅제 등의 표면 개질제 제조에 널리 이용되고 있다[8].

폴리우레탄에 과불화 탄소를 도입한 연구는 R. S. Ward[9]에 의해서 처음으로 시작되었으며 적은 양의 불소를 첨가하여 개질 물질인 폴리우레탄 수지의 우수한 물성을 유지하면서 동시에 표면 개질의 효과를 나타낸다고 보고하였다. S. C. Yoon[10-12]과 그 동

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: stnoh@chollian.net)

료들은 다양한 분자량을 가지는 fluorinated diol로 우레탄을 합성하고, 표면 배향성을 분광학적 방법으로 연구했다. C. Tonelli[2]와 동료들은 고분자량의 perfluoropolyether(PFPE) 블록을 2단계로 반응시켜 새로운 불소 함유 폴리우레탄을 합성하였을 때, 저분자량의 PFPE를 사용하여 합성한 것 보다 더 낮은 표면 에너지를 보이는 것을 관찰하였다. J. P. Santerre[1]와 동료들은 다양한 분자량을 가지는 표면 개질 첨가제를 합성하고, 폴리우레탄의 열적 성질을 변화시키지 않으면서 고분자 표면 특성을 변화시킬 수 있는 표면 개질제를 제조하여 열적 성질과 접촉각을 관찰했다.

본 연구에서는 과불화 1가 알코올을 삼관능성 이소시아네이트에 도입하여 내구성이 우수한 고분자량의 폴리우레탄 표면 개질제(FMPU) 합성을 목적으로 하였다. FMPU는 과불화 1가 알코올과 삼관능성 이소시아네이트를 반응시켜 불소를 함유한 디이소시아네이트를 합성한 후, 폴리올과 불소 변성 디이소시아네이트(FMD)를 반응시켜 제조하였다. 그리고 합성된 FMPU를 polyester type의 폴리우레탄(BPU)에 함량별로 혼합하여 열적 성질과 표면 성질을 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 전처리

과불화 1가 알코올인 N-ethyl-N-2-hydroxyethyl-perfluorooctanesulfonamide(HFA,  $\overline{M}_w=571$  g/mol, 3 M Co.)은 톨루엔으로 재결정하여 사용하였고, tetrahydrofuran(THF, Samchun Pure Chemical Co.)은 4Å의 분자체를 일주일 이상 담가 수분을 제거한 후 사용했다. 폴리올은 poly(tetramethylene glycol)(PTMG,  $\overline{M}_w=2000$  g/mol, BASF Co.)을 60 °C에서 진공, 건조하여 사용했다. 삼관능성 이소시아네이트인 Tris(6-isocyanatohexyl)isocyanurate(TIHI,  $\overline{M}_w=504$  g/mol, BASF Co.)와 촉매로 사용한 dibutyltindilaurate(DBTDL, Nine Chemical Co.)은 정제하지 않고 바로 사용했다. 또한 base polymer로서 사용된 폴리우레탄(BPU,  $\overline{M}_w=100000$  g/mol, Kunsul Chemical Co.)은 polyester type의 폴리우레탄을 사용하였다. BPU는 에탄올에 침전시킨 후에 THF에 용해시키는 과정을 두 차례 반복한 후 50 °C에서 24 hrs 동안 진공 건조시켜 순수한 BPU의 고형분을 얻었다.

2.2. 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)의 합성

500 mL 반응기에 물비가 1 : 1이고 고형분의 함량이 10 wt %가 되도록 용매 THF와 TIHI 및 HFA와 전체 고형분의 0.03 wt %의 DBTDL을 투입한 후, 약 2시간 동안 반응시켜 불소를 함유한 디이소시아네이트(FMD)를 합성하였고 구조식은 Figure 1과 같다. 이때 반응의 종말점을 확인하기 위해서 DBA 역 적정법을 사용하였다. 이렇게 2시간 동안 반응시키고 HFA : TIHI : PTMG의 물비가 1 : 1 : 1이 되도록 PTMG와 0.03 wt %의 DBTDL을 투입하고 50 °C를 유지하면서 FMPU를 합성하였다. 이때 FT-IR로 NCO 특성 피크가 사라진 것을 확인한 후, 소량의 메탄올을 투입하여 반응을 종결하였다. 이후에 진공 건조하여 용매를 제거한 후 순수한 FMPU를 얻었다.

2.3. 측정 및 분석

FMPU의 분자량과 반응정도의 확인을 위하여 Water사의 Gel Permeation Chromatography(GPC)를 이용하여 측정했다. Standard sample은 polystyrene, 이동상은 tetrahydrofuran(THF), 유량은 1.0 mL/min, 컬럼의 온도는 35 °C, 검출기는 refractive index(RI)를 사용했다. FMPU의 반응정도 확인과 반응 종결의 확인을 위하여

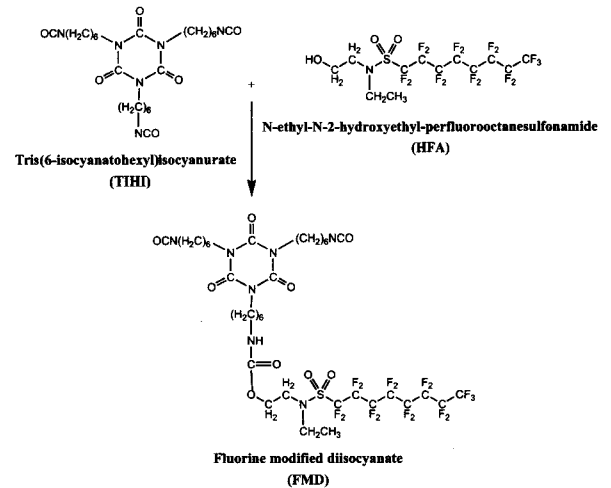


Figure 1. Structures of fluorine modified diisocyanate.

Table 1. Compositions of Polyurethane Blends Solution(BPU and FMPU)

Samples	Materials	Base polyurethane (g)	HFA-PTMG (g)	THF (g)
BPU		5	-	45
BF 0.5		4.975	0.025	45
BF 1		4.95	0.05	45
BF 5		4.75	0.25	45
BF 10		4.5	0.5	45

Bio-Rad사의 Fourier Transfer Infrared Spectroscopy(FT-IR)를 이용하여 측정했다. FMPU과 BPU의 혼합된 용액 비율은 Table 1에 나타내었다. 혼합된 폴리우레탄의 표면 물질을 관찰하기 위해서 dip-coating 방법을 이용하여 coating sample을 제조하였다. 우선 coating하고자 하는 슬라이드 글라스를 아세톤으로 세척한 후에 함량별로 제조된 폴리우레탄 용액 속에 슬라이드 글라스를 담가 coating하고 상온에서 건조한다. 이 방법을 3회 반복한 후, 상온에서 충분히 건조시키고 coating sample을 60 °C에서 12시간 정도 열처리를 하여 접촉각을 측정했다. 접촉각은 Krüss G-10을 이용했으며 standard solution은 water과 methylene iodide를 coating sample 표면 위에 떨어뜨려 측정했다. 접촉각에 따른 표면 에너지 측정은 Owens-Wendt Geometric Method[13]를 이용하여 계산했다. 열적 성질을 관찰하기 위한 폴리우레탄 필름은 Teflon판에 약 25 g을 부어 두께 0.3 mm의 필름을 상온에서 건조시키고 60 °C에서 24 hrs 동안 진공 건조하여 제조하였다. 건조된 필름의 열적 성질은 TA사의 DSC(Model DSC 2010)로 질소 분위기 100 °C로 20분간 열처리를 한 후, 100~100 °C 범위에서 승온 속도 10 °C/min로 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리우레탄 표면 개질제(BP-FMP)의 제조

Figure 2는 FMPU를 합성시, 반응의 확인을 GPC 분석으로 관찰한 것이다. Figure 2에서 curve (1)은 TIHI와 HFA를 초기 투입하여 관찰한 GPC chromatogram이다. HFA는 retention time이 35.14분 부근에서 monodisperse하게 negative로 관찰되는 반면에 TIHI에는 제조시 생성되는 부산물이 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. Figure 2의 curve (2)는 촉매 투입 후, 2시간 반응에 의한

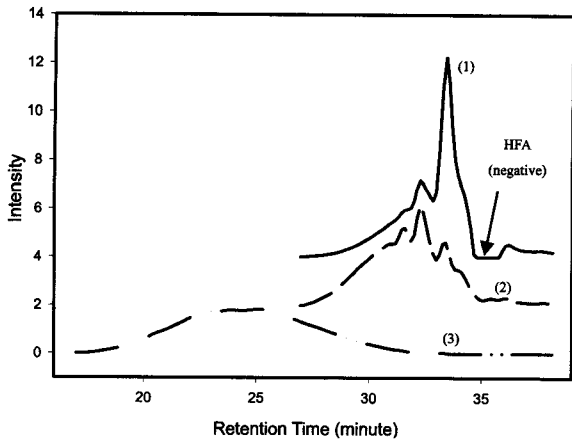


Figure 2. GPC chromatograms according to the reaction steps: (1) Before reaction between HFA and TIHI; (2) After reaction between HFA and TIHI (FMD); (3) Fluorine modified polyurethane (FMPU).

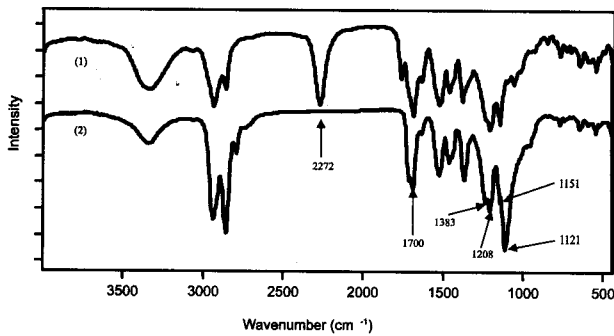


Figure 3. FT-IR spectra of the FMD and FMPU: (1) After reaction between HFA and TIHI (FMD); (2) Fluorine modified polyurethane (FMPU).

GPC chromatogram이며 HFA가 완전히 반응하였음을 보여주고 있다. 이후 PTMG를 투입하고 반응한 최종 FMPU의 GPC chromatogram은 curve (3)이다. Figure 2의 curve (3)에서, FMD와 PTMG의 반응으로 인하여 retention time이 17분에서 33.74분까지 넓은 분포로 나타나는 FMPU가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이때 GPC로 측정된 FMPU의 무게 평균 분자량( $\bar{M}_w$ )은 약 320000 g/mol 정도로 관찰되었다.

Figure 3은 HFA와 TIHI의 2시간 반응 후와 FMPU의 FT-IR spectra이다. Figure 3의 curve (1)은 HFA와 TIHI의 2시간 반응 후에 관찰한 spectrum이다. HFA와 TIHI가 반응하여 생성되는 우레탄 결합의 carbonyl group의 피크가 약 1700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 관찰되었다. 또한 2차 아민의 N-H 신축진동 피크와 굽힘진동 피크가 각각 3330  $\text{cm}^{-1}$ 과 1523  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났고 TIHI의 미반응 이소시아네이트 피크가 2272  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났다. 과불화 1가 알코올에 도입된  $\text{SO}_2$ 의 비대칭 신축진동과 대칭 신축진동이 각각 1383  $\text{cm}^{-1}$ 과 1151  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 나타났으며 C-F 신축진동이 1208  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다. Figure 3의 curve (2)는 FMPU의 spectrum인데, 2272  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 이소시아네이트 피크가 폴리올과의 반응으로 인해서 소멸되었으며 약 1700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 carbonyl group의 피크를 확인할 수 있었다. 또한 PTMG의 -C-O-C- 피크가 1121  $\text{cm}^{-1}$ 에서 강하게 관찰되었다. GPC 분석과 FT-IR 분석을 통하여 TIHI, HFA와 PTMG를 이용한 FMPU의 합성이 적절하게 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

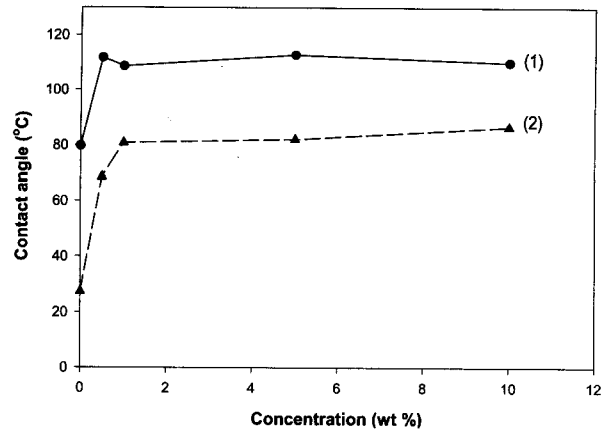


Figure 4. Contact angles of water and methylene iodide with BPU of different FMPU concentration: (1) water; (2) methylene iodide.

Table 2. Contact Angles of Water and Methylene Iodide for the Polyurethane Blend Films with Different Amount of FMPU

Samples	Standard solution	Contact angle (°) <sup>a</sup>	
		Water	Methylene Iodide
BPU		79.74	27.48
BF 0.5		111.76	68.62
BF 1		108.67	80.85
BF 5		112.82	82.005
BF 10		110.007	86.365

<sup>a</sup>: degree

### 3.2. 접촉각과 표면 에너지

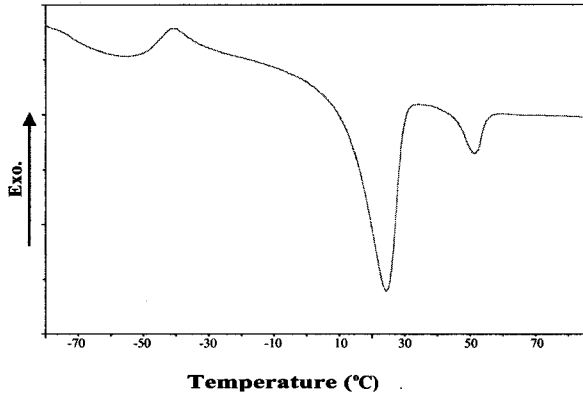
FMPU의 함량에 따른 접촉각의 변화를 관찰하기 위해서 각각의 함량에 따른 혼합물을 제조하여 측정된 접촉각을 Table 2와 Figure 4에서 보여주고 있다. Table 2에서 BF는 폴리우레탄(BPU)과 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)의 혼합물을 가리키고 있으며 뒤의 상수는 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)의 혼합된 함량을 가리키고 있다. Figure 4에서 curve (1)과 (2)는 각각 water과 methylene iodide의 접촉각 변화를 나타내고 있는 그래프이다.

표준 용액인 water과 methylene iodide에 대해서 FMPU가 전혀 혼합되지 않은 BPU와 FMPU의 함량 변화에 따른 water의 접촉각을 살펴보면, BF 1 이상에서는 큰 변화를 보이지 않고 거의 동일한 값을 유지하고 있다. Methylene iodide에 대해서는 BF 5 이상에서 큰 변화가 보이지 않는 것으로 관찰되었으며 Figure 4의 curve (1)과 (2)에서 뚜렷하게 확인할 수 있다. 이것은 FMPU가 1 wt %의 함량으로 첨가될 때까지 공기와의 계면 사이로 불소가 표면을 향하여 매우 빠른 속도로 배향하여 소수성의 성질을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 FMPU 5 wt % 이상의 혼합에서는 불소 표면 배향보다는 FMPU의 상 분리가 현저히 발생했기 때문에 접촉각이 거의 동일하게 관찰되었다.

기체/액체/고체 계면 사이의 접촉각을 측정하는 것은 표면 에너지를 산출하기 위한 보편적인 방법이다. Table 3은 water과 methylene iodide에 따른 접촉각으로부터 Owens-Wendt Geometric Method를 이용하여 표면 에너지를 계산한 것이다. Table 3에서 BF 5 이상일 때, 표면 에너지가 거의 동일하게 관찰되고 있다. 반면에 BFU에서 BF 1까지의 표면 에너지는 47.82 dyne/cm에서 17.64 dyne/cm로 급격히 감소하고 있다. 이러한 현상은 불소가 표

**Table 3.** Surface Energies of coated Polyurethane Films by Owens-Wendt Geometric Method

Samples	Properties	Surface energy (dyne/cm)	Dispersive (dyne/cm)	Polar (dyne/cm)
BPU		47.82	45.23	2.585
BF 0.5		23.65	23.65	0
BF 1		17.64	17.06	0.5843
BF 5		16.70	16.98	0.2133
BF 10		15.13	14.36	0.7665



**Figure 5.** DSC thermogram of FMPU.

면을 향해서 빠른 속도로 배향을 했기 때문이다. 반면 FMPU의 함량이 5 wt % 이상으로 증가함에 따라 불소가 표면에서는 균일하게 배열되고 벌크 상에서는 FMPU 사슬간의 응집(aggregation)이 일어나 상 분리 현상이 더 우세하게 되어 더 이상의 표면 에너지 감소는 크게 일어나지 않음을 알 수 있다. Table 2와 3에서 나타난 실험 결과로부터, FMPU의 첨가 함량이 표면 에너지를 감소시키는 임계 농도(critical concentration)는 1 wt % 정도임을 확인할 수 있었다.

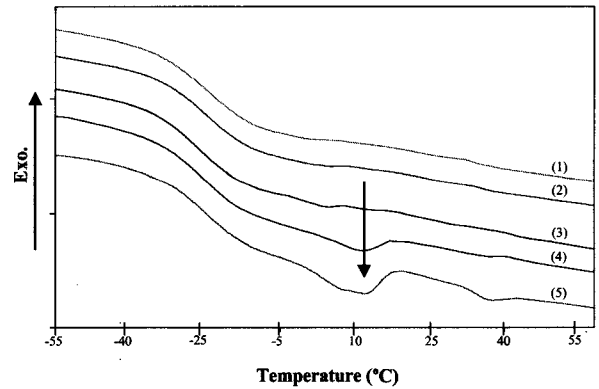
### 3.3. 열 분석

FMPU가 첨가된 폴리우레탄 필름의 열적 특성은 DSC로 관찰하였다. 이러한 열적 특성으로부터 BPU내에 혼합된 FMPU의 영향을 관찰할 수 있다.

Figure 5는 FMPU 단독으로 측정된 DSC thermogram이다. Soft segmented 우레탄 구조로 이루어진 FMPU의  $T_g$ 가 약  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  내외에서 관찰되었다. 이 thermogram에서 관찰된  $T_m$ 은 FMPU 내의 PTMG와 HFA 각각의  $T_m$ 을 나타내었다. 이는 PTMG와 HFA간의 비상용성에 기인한 것으로 생각되어진다.

FMPU의 첨가 함량에 따른 폴리우레탄 필름의 DSC thermogram은 Figure 6에서 보여주고 있다. Figure 6에서 나타난 BPU의 DSC thermogram에서 soft segment의  $T_g$ 는 약  $-21.68\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었다. BF 0.5와 BF 1의 DSC thermogram은 BPU의 DSC와 동일하였으나 BF 5와 BF 10의 경우는 FMPU에서 관찰되는 2개의 용융 피크를 확인할 수 있었다. 따라서 상 분리 현상이 현저히 증가되었음을 열적 성질을 통해서 관찰할 수 있었다.

이러한 DSC thermogram을 통하여 FMPU 1 wt % 이하의 첨가에서는 불소의 표면 배향에 따른 상 분리 현상이 관찰되지 않았다. 그러나 임계 농도(critical concentration) 1 wt % 이상에서는 FMPU 고유의 열적 성질 발현을 통해서 상 분리 현상이 현저하게 발생함을 확인할 수 있었다. 또한 임계 농도(critical concentration) 1 wt % 이상의 FMPU의 첨가는 BPU의 물성을 변화시킬 수 있는 요인으로 작용할 수 있음을 DSC thermogram으로 확인할 수 있었다.



**Figure 6.** DSC thermograms of polyurethane films: (1) BPU; (2) BF 0.5; (3) BF 1; (4) BF 5; (5) BF 10.

## 4. 결 론

과불화 1가 알코올, 삼관능성 이소시아네이트 및 poly(tetramethylene glycol)을 반응시켜 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)을 합성한 후, polyester type의 폴리우레탄과 혼합하여 제조한 폴리우레탄 필름의 접촉각을 측정하고 표면 에너지를 계산하여 표면 특성을 관찰했으며 DSC를 측정하여 열적 특성을 관찰했다. FMPU 첨가 함량 증가에 따라 불소의 빠른 표면 배향성과 균일한 배열로 인하여 표면 에너지가 1 wt %까지는 급격한 감소를 보이고 있으며, 1 wt % 임계 농도(critical concentration) 이후에는 표면 에너지의 큰 감소가 보이지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 임계 농도(critical concentration) 이상에서는, 필름 내에서의 상 분리가 현저하게 일어나기 때문이다. 이러한 결과는 불소 변성 폴리우레탄(FMPU)의 함량이 5 wt %와 10 wt %인 경우에서 FMPU 고유의 용융 피크가 관찰되는 DSC thermogram을 통해서 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Y. W. Tong, J. P. Santerre, and R. S. Labow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133 (1996).
2. C. Tonelli, T. Trombetta, and M. Scicchitano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031 (1995).
3. G. Oertel, "Polyurethane handbook", Hanser Publisher, Munich Vienna, New York (1985).
4. C. Tonelli, T. Trombetta, and M. Scicchitano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 311 (1996).
5. T. B. Champman, *J. Polym. Sci., part A: Polym. Chem.*, **27**, 1993 (1989).
6. E. F. Hare, E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **58**, 236 (1954).
7. R. Benrashed, G. L. Nelson, and J. H. Linn, and K. H. Hanley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 523 (1993).
8. B. Kine, "Encyclopedia of Chem. Tech.", **15**, 377, John Wiley & Sons, New York (1981).
9. R. S. Ward, K. A. White, and C. B. Hu, "Polyurethanes in Biomedical Engineering", 181, H. Planck, G. Egbers, and I. Syre, Eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1984).
10. S. C. Yoon and B. D. Ratner, *Macromolecules*, **21**, 2392 (1988).
11. S. C. Yoon and B. D. Ratner, *Macromolecules*, **21**, 2401 (1988).
12. S. C. Yoon, Y. K. Sung, and B. D. Ratner, *Macromolecules*, **23**, 4351 (1990).
13. D. W. Van Krevelen, "Properties of polymers", **3**, 227, Elsevier Scientific Publishing Company, Arnhem (1990).