

건조 공정 중 요소 수지 성형재료의 경화 특성에 대한 물질전달 효과

김상렬[†] · 최일곤* · 김병철

동아대학교 공과대학 재료금속화학공학부

*동광화학(주)

(2002년 1월 10일 접수, 2002년 8월 7일 채택)

The Effect of Mass Transfer on the Cure Properties of the Urea Resin Moulding Compounds Under the Drying Process

Sang Yeul Kim[†], Il Gon Choi* and Byoung Chul Kim

Division of Metallurgical and Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

*Dong Kwang Chemical Co., Ltd., Pusan 604-714, Korea

(Received 10 January 2002; accepted 7 August 2002)

요 약

산업 현장에서 이론적인 건조방법이 실제와는 차이가 많고 또한 배기가스의 재순환이 폐열을 이용하는 목적으로 열원의 절감에는 경제적이지만 이들 파라미터에 따른 요소수지 성형화에 미치는 영향을 연구한바가 없다. 따라서 요소 수지 성형재료의 경화 특성을 건조와 성형 공정 중의 건조온도와 시간, 배기가스 재 순환률 및 성형온도에 따라 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 성형재료의 수분함량은 건조 시간과 건조 온도가 증가함에 감소하고, 건조속도는 배기가스 재 순환률이 증가하면 감소한다. 특히 경화유동도는 배기가스의 재 순환률, 건조온도 및 성형온도가 증가하면 감소한다. 또한 건조온도, 건조 시간, 배기가스의 재 순환률 및 성형온도에 따라 수분함량과 경화유동도에 대한 상관식을 구하여 재현성있는 최적의 조건을 구명하였다.

Abstract – In the industrial field, the theory of drying process is different from the practical application, and it is effective to reduce energy by recirculation of the heat of exhausting gas. But the study of this field may not be performed still. The cure properties of the urea resin moulding compounds was investigated according to drying temperature, drying time, recycle rate of exhausting gas and moulding temperature in the process of drying and moulding. We obtained the following results; water content of material decreases with increasing drying time and drying temperature, and the rate of drying also decreases with increasing recycle rate of exhausting gas. Specially, The cure fluidity of the urea resin moulding compounds decreases, with increasing drying temperature, recycle rate of exhausting gas and moulding temperature. And the correlation equations on water content and cure fluidity of the urea resin moulding material were obtained through a regression analysis of experimental data.

Key words: Wafer Content, Dryrate, Moulding Temperature, Fluidity, Exhausting Gas

1. 서 론

합성수지를 크게 종류별로 분류하면 열에 의하여 용융되고, 냉각하면 응고되어 그 형상을 유지하는 열가소성 수지와 가열에 의하여 경화반응이 일어나는 열경화성수지로 대별된다[1-3].

대부분의 합성수지는 이들 고분자가 가지는 특유의 물성은 제조 과정에서 단량체의 비율 변화와 반응 조건을 변화시켜 조절 가능하며, 특히 요소수지 성형재료는 기초 단량체의 합성공정, 습식혼합과 조립공정, 건조공정을 통하여 제조되고 있으며[4-6], 특히 건조공정의 온도변화는 요소수지 성형재료의 물성특성에 거의 중요한 요인으로 작용된다.

요소수지 성형재료는 매트릭스인 요소수지, 경화제, 충전 보강제, 이형제 및 유연 재료로 되어 있으며[7-10] 대부분의 합성수지중 고분자가 가지는 특유의 물성은 제조과정에서의 단량체비율과 반응조건에 의해 지배된다.

지금까지 요소수지 합성반응의 연구로는 이미 Sato 등[11, 12]에 의하여 구조론적 해명과 분자량 분포에 따른 유동 특성으로 보고 된 바 있으며, 또한 요소수지의 경화특성도 경화제의 종류와 양에 따라 발표된 바 있다[13, 14].

그러나 이들 연구를 바탕으로 현장에서 요소수지 성형재료를 제조할 때 원래의 요소수지가 가지는 취약점인 내충격성, 내열성, 내마모성, 굴곡강도 등을 보강하기 위하여 약 40% 미만의 셀룰로오즈 펄프를 충전 및 보강제로 사용되고 있으며[15-17] 이들 보강제는 요소수지의 시럽과 균일하게 혼합되어, 건조공정 중 단순한 의미의 건조뿐만 아니라 당류

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: slkim@daunet.donga.ac.kr

의 중합구조를 가지는 셀룰로오스 펄프의 말단 관능기인 메티롤라디칼과의 탈수축합 반응이 함께 이루어져 최종 제품인 성형재료가 금형 내에서 열과 압력을 받아 금형 내에 잘 충전 될 수 있는 반응용상태(semi-molten state)가 되도록 촉진된다.

요소수지 성형재료의 제조과정 중 중요한 공정인 건조과정에 대해서는 순수물질에 대한 이론만을 도입하였을 때 실제적인 결과와 많은 차이가 있으며 또한 생산과정에서 적용되는 건조기의 운전방법도 열원의 절감에 만 초점이 맞추어져 운전되고 실제 건조가 이루어지면서 축중합반응이 동반되고 있는 건조 유동층을 통과하는 매질의 온도, 순환정도, 공기속도 등에 대한 상관관계가 거의 알려져 있지 않아 우수제품을 만드는 기술개발에는 미흡한 형편이다.

따라서 지금까지 산업현장에서 계절별 차, 기후 및 일기에 따라 제조된 성형재료의 잔류자유수분과 축중합수분을 품질관리 기법에 따라 동일하게 건조하여도 최종제품에서 나타나는 경화유동특성의 변화가 심하여 재현성 있는 우수한 제품을 제조하는데 많은 어려움이 있어 본 연구에서는 아미노수지형 성형재료의 제조과정 중 가장 지배적인 공정인 건조공정을 산업현장에서 이론만 도입하였을 때 실질적인 결과에 도움을 주지 못하는 점을 감안하고 건조온도, 배기가스의 재 순환량, 건조시간 및 성형온도 등에 따라 요소수지 성형재료의 수분 함량과 경화 유동도를 조사하여 축합 및 경화특성에 미치는 물질전달 효과를 구명하여 재현성 있고 경쟁력 있는 기술을 개발하여 우수한 제품을 얻고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

요소수지 시립 제조용 반응기는 Fig. 1에서 나타내는 바와 같이 교반, 가열, 가압, 진공, 증기응축이 용이한 내용적 1.7 m³의 SUS제 반응기로서 동광화학의 pilot kettle을 사용하였으며, 습식 혼합기는 관경 0.15 m L/D 18인 SUS제 혼합기(BUSS model HYD-150)로써 주 기능 부분은 Fig. 2에서 나타내었으며, 건조기 set는 Fig. 3에서 나타내는바와 같으며,

건조기의 내부에 가로 세로가 각각 50 cm인 고정층(혼합입자로 반응용 상태임)을 만들어 건조 대상물을 올려놓아 건조시킬 수 있도록 제작한 선반형 건조기와 관로는 모두 50 mm 두께의 질석으로 보온하였다. 건조온도는 자동 온도 조절기의 PID 조작에 의하여 ±1 °C로 조절 가능하도록 제작되었고 건조 매질의 재 순환량 조절은 수은 마노미터의 읽음으로서 보정된 유량을 사용하였으며, 또한 가압용 압축기의 경우는 실린더 직경이 25 cm인 유압프레스로서 최고 사용압력이 250 kg/cm²인 태창정밀(주) model HP-250을 사용하였다. 그리고 경화유동 특성 실험용 mould는 금속 SCM-21로서 제작된 압입 성형용 금형으로 요소수지 성형재료가 여러 종류 금형의 각 요소에 잘 충전될 수 있는 반응용 상태에서의 경화 유동도를 상대평가하기 위하여 본 연구 중에 고안하였다.

상부와 하부에 100 W 전열기를 각각 4개씩 부착하여 금형의 온도를 130-190 °C로 용이하게 조절될 수 있는 분리형(shell type)금형으로서 Fig. 4에 나타내었다.

2-2. 요소수지 시립의 제조

Fig. 1에 나타낸 반응기에 Table 1에 표시된 공업용 요소, 파라포름알데히드, 이온교환수 및 핵사메틸렌 테트라아민을 각각 330, 305, 355 및

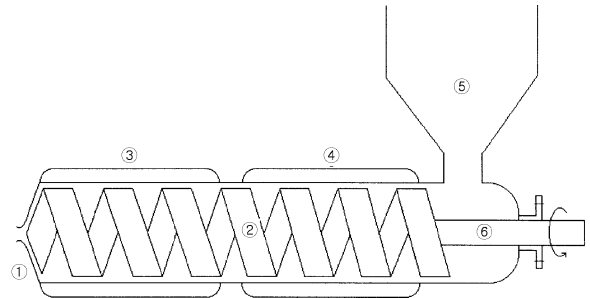


Fig. 2. Schematic diagram of mixer.

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. Kneading barrel | 4. Heating jacket |
| 2. Kneading paddle | 5. Hopper |
| 3. Cooling jacket | 6. Shaft |

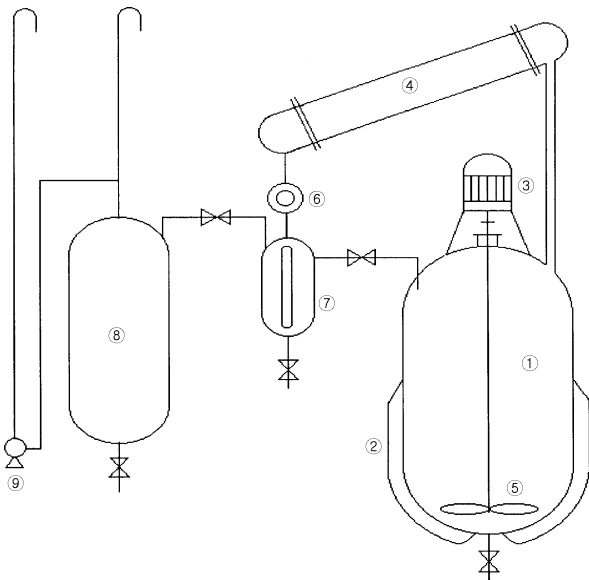


Fig. 1. Schematic diagram of reactor.

- | | |
|---------------|------------------------|
| 1. Reactor | 6. Sight glass |
| 2. C/H jacket | 7. Separation receiver |
| 3. Motor | 8. Receiving tank |
| 4. Condenser | 9. Vacuum pump |
| 5. Impeller | |

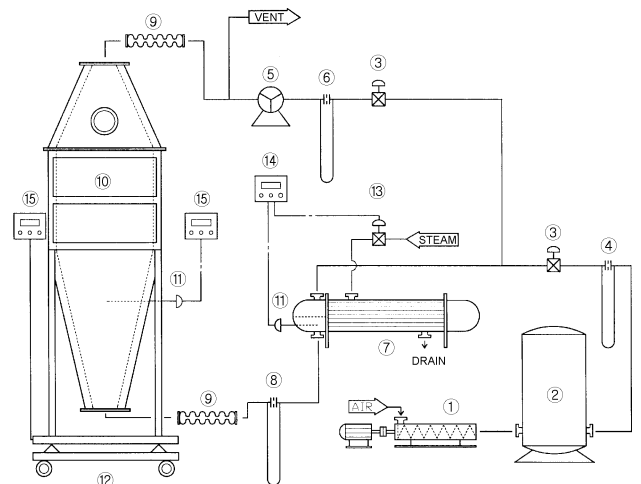


Fig. 3. Schematic diagram of drying set.

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------|
| 1. Screw compressor | 9. Flexible joint |
| 2. Air accumulator | 10. Dryer |
| 3. Air control valve | 11. Thermocouple |
| 4. Orifice & manometer(air) | 12. Scale(load cell type) |
| 5. Blower | 13. Steam control valve |
| 6. Orifice & manometer(media) | 14. Temperature controller |
| 7. Heat exchanger | 15. Temp. & weight recorder |
| 8. Orifice & manometer | |

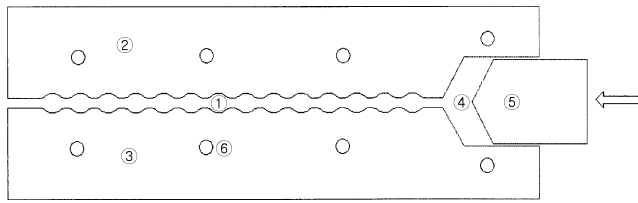


Fig. 4. Schematic diagram of moulding.

- 1. Curing zone
- 2. Shell-1
- 3. Shell-2
- 4. Barrel
- 5. Piston
- 6. Tubular heater

15 kg을 넣고 교반하면서 70 °C로 승온시켜 2시간 동안 반응 후 잔류 포름알데히드의 농도가 2.5% 일 때 30 °C로 냉각하여 제조하였다.

2-3. 습식 혼합 및 조제

Table 2에 표시된 바와 같이 전단계에서 제조된 요소수지 시럽, 펄프 분말, 경화 촉매, 및 윤활제를 각각 1,000, 200, 0.5 및 1 kg을 혼합기에서 혼합하여 24시간방치 후 Fig. 2에 표시된 혼합기인 배럴의 온도를 40 °C로 유지하면서 균질 혼합하고 실린더의 말단 배출 측에 직경 6 mm의 노즐을 부착하여 배출함으로써 습식혼합품이 6-7 mm의 일정한 습윤 조제품이 되도록 하였다. 이 습윤 조제품을 폴리에틸렌 용기에 밀봉하여 대형 공업용 냉장고(-17~-15 °C)에 보관하여 건조실험에 사용하였다.

2-4. 건조실험

Fig. 3에서 나타내는 바와 같이 스크루 콤프레사로서 공기를 연속 압축하여 저장한 후 제어밸브로 공기량을 조절하고, 건조층을 통과한 배기가스를 송풍기로서 0-50%(새공기와 배출되는 재순환가스의 배합비율) 범위에서 각각 10%차로 재 순환시켜 새로운 공기와 혼합한 후 열교환기로 건조 온도를 70-90 °C로 유지하면서 배기가스의 순환률이 0% 일 때 수은 나노미터로 건조층 통과 속도를 1 cm/sec로 고정하고, 오리피스스의 차압 마노미터로 배기가스의 순환량에 맞게 감소시킨 다음 수은 마노미터로 순환량 0%일 때의 눈금과 동일하게 되도록 조절하고 건조 온도가 정상상태가 된 후 30분 뒤에 습윤 조제품 10kg을 실은까지 녹여 고정 층을 만들어 매 10분마다의 중량 감소를 기록(Mettler model KCC 150 SX road cell type임 sensibility=1 g)시켜 건조량을 초기 수분과 완전 건조 중량을 검증한 건조감량법으로 측정하였다.

2-5. 경화 유동도 실험

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 금형 내의 축소와 확대 부분의 직경을 각각 3.0 및 4.5 mm인 경화용 터널을 만들고 외벽의 온도를 130-180 °C로 설정한 후 PID(±0.5 °C)로 온도를 자동 조절하면서 건조실험을 행한

요소수지 성형재료를 분쇄하여 50 g의 시료를 채취한 후 직경 20 mm로 압착하여 정제화하고, 150-170 °C에서 실험할 금형은 경화재료를 쉽게 분리할 수 있는 분리형 배럴로 제작하였다. 시료를 금형의 배럴에 투입하여 20초 후에 유압프레스로 50 kg/cm²의 압력으로 피스톤을 압입시켜 경화터널에서 성형재료가 유동이 정지된 후 경화되어 고체화되면 피스톤에 가해지는 압력이 순간적으로 급상승하게 되는 점을 리미트 스톱위치로 검출하여 압입한 후 배럴에 남아 있는 중량과 최초 투입량에 따라 유동도(Masshida Denko co. and Sumidomo Bakerite co.에서 관용적으로 쓰고 있음)를 구하였다.

$$\psi = \frac{(W_i - W_f)}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3-1. 건조시간과 배기가스 재 순환량에 따른 수분 함량

Fig. 5와 같이 건조시간이 증가하면 수분의 함량(수분포함 기준)이 급격하게 감소하였다.

이는 요소수지 성형재료내의 증기압이 증가하여 계면 외부로의 수분의 증발속도가 빨라지기 때문이다.

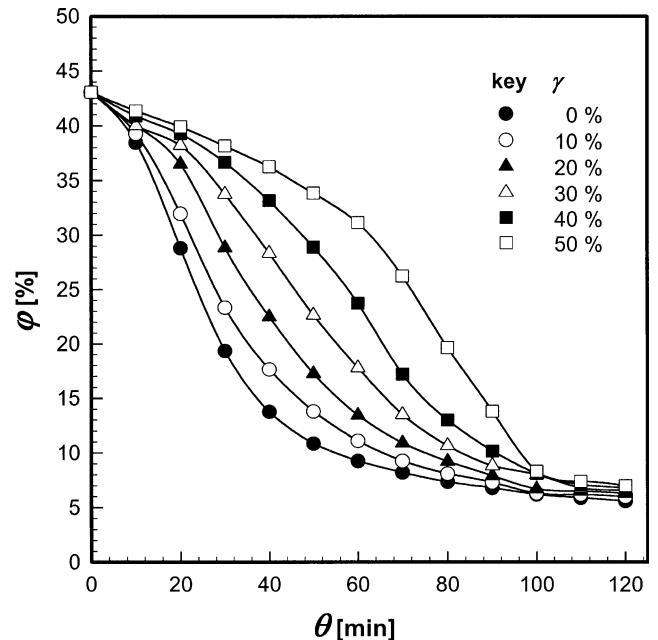


Fig. 5. Relation between moisture content and drying time for variation of recycle rate of exhausting gas(T_D: 70 °C).

Table 1. Used materials for urea resin synthesis

Material	Purity(%)	Water content(%)	State	Division	Manufacture
Urea resin	99.8	0.2	Granular	Industrial	Sam Sung Chem. co.
Paraform aldehyde	80	20	Granular	"	Japan Sam Jung co.
Hexamethylene tetramine	99	1	Crystal	"	Sam Yang Chem. co.
Ion exchange water	99.99	0	Liquid	"	Dong Kwang Chem. co.

Table 2. Wet mixed materials

Material	Purity(%)	Water content(%)	State	Division	Manufacture
Syrup	50	50	Liquid	Industrial	By this experiment
Pulp Powder	90	10	Powder	"	Germany J. R. S
Latent cat-c	99	1	Liquid	"	Nito Chem. co.
Lubricant	99	1	Powder	"	Song Won Industrial co.

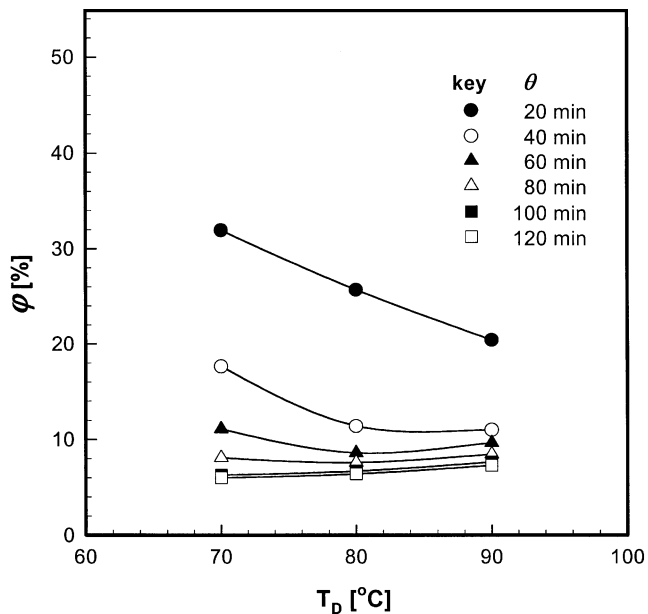


Fig. 6. Relation between moisture content and drying temperature for variation of drying time(γ: 10%).

건조 층을 통과하는 배기가스의 재 순환률이 0-30%에서 건조시간이 30분까지는 수분의 함량이 급격하게 감소되고, 그 이후는 완만한 감소로 나타났으며, 배기가스의 재 순환률이 증가하면 수분함량의 감소속도가 완만해지고 특히 100분이 지나면 수분이 더 이상 감소하지 않는다. 이는 배기가스의 재 순환되는 량이 증가하면 증가할수록 동반되는 수증기의 량이 많아 수분의 증발량이 감소되기 때문이다.

3-2. 건조온도와 건조시간의 변화에 따른 수분 함량

Fig. 6은 습윤 조제품의 건조과정 중 건조온도와 건조시간에 따른 요소수지 성형재료의 수분 함량을 나타내었다.

Fig. 6에서처럼 건조온도가 증가하면 수분 함량이 감소하였다. 특히 초기에는 건조온도가 증가하면 수분 함량이 급격히 감소하나 종말 시간에는 도리어 미소한 증가를 나타내었다.

이는 건조온도가 높아지면 6-7 mm의 입도를 갖는 요소수지 표면의 기공 상태가 조밀해지고 또한 건조시간이 짧은 초기에는 그 요소수지 성형재료의 표면으로 단순한 모세관 현상으로 인해 수분의 이동이 용이하여 수분 함량이 급격히 감소하나 건조시간이 긴 경우에는 먼저 표면이 고체화하여 내부의 수분이 표면으로의 확산이 어렵기 때문이다.

3-3. 건조속도에 미치는 배기가스의 재 순환량

Fig. 7은 건조시간에 따른 배기가스의 재 순환량에 대한 건조 속도를 나타내었다.

배기가스의 재 순환률이 증가하면 건조속도가 감소한다. 이는 재 순환 배기가스 중의 수증기량의 증가에 연유된다.

또한 건조시간이 증가할수록 초기에는 건조속도가 빠르며 건조시간 20-30분 이후에는 다소 감소하였다.

3-4. 경화 유동도에 미치는 건조온도

Fig. 8은 배기가스의 재 순환량에 따라 건조온도에 대한 요소수지의 경화 유동도를 나타내었다.

Fig. 8과 같이 건조온도와 배기가스의 재 순환량이 증가할수록 경화 유동도가 감소하였다.

이는 건조온도가 증가할수록 성형재료의 초기 수분 감량 속도가 빨라

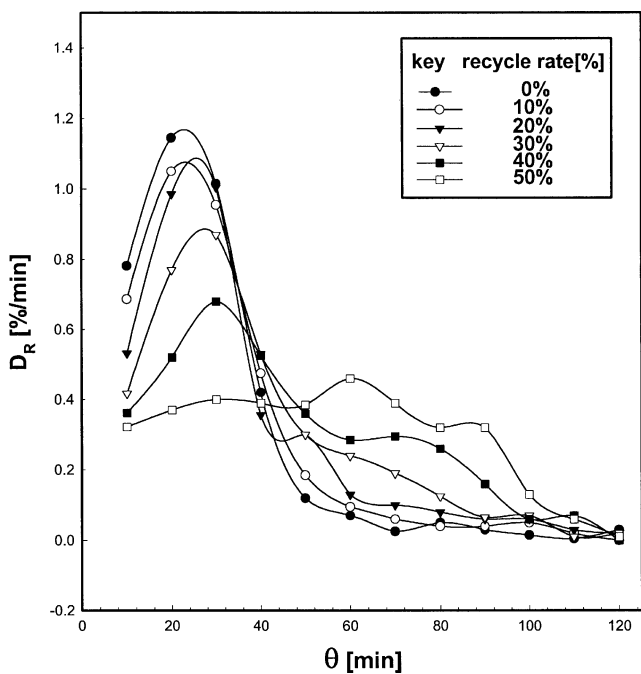


Fig. 7. Relation between the drying rate and drying time for variation of recycle rate of exhausting gas(T_D : 80 °C).

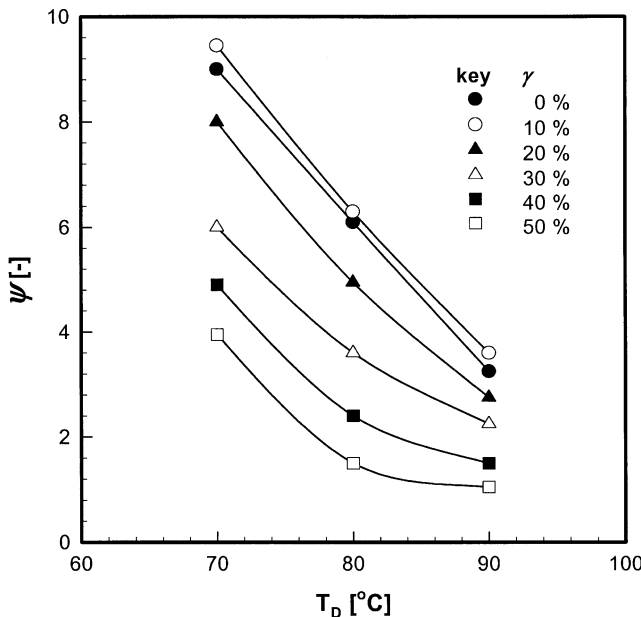


Fig. 8. Relation between fluidity and drying temperature for variation of recycle rate of exhausting gas(T_m : 150 °C).

6-7 mm의 입도를 가진 재료의 표면 밀도가 커져서 입도 내부의 수분의 확산 속도가 감소하기 때문에 고온에서 오래 체류되어 셀룰로오즈 펄프의 말단기인 메티톨기와 요소수지 관능기와의 탈수축합이 어려워 경화 유동을 억제하여 고체 보강제로서의 기능이 커지기 때문이다. 특히 건조시료의 잔류수분(35 °C로 유지되는 황산 desiccate내에 48시간 방치 후 감소되는 중량으로 측정)이 7-10%의 구간에서 셀룰로오즈 펄프는 전체 투입량 중 5-20%가 요소수지와 결합될 수 있으며 건조 media의 재순환량 증가로 인한 media중의 수증기 분압이 증가하여 건조시료 중의 수분의 감량이 없이 고온에서의 체류시간이 길면 요소수지 자체의 중합만이 진행되므로 경화유동도는 더욱 감소했다.

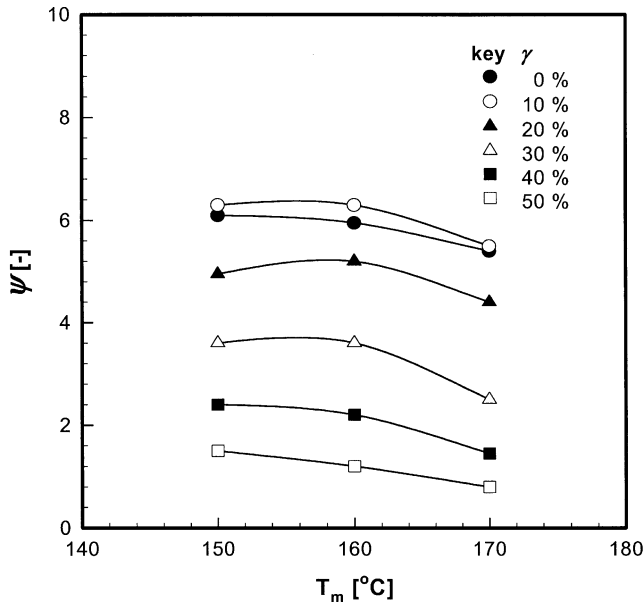


Fig. 9. Relation between fluidity and moulding temperature for variation of recycle rate of exhausting gas($T_D : 80\text{ }^\circ\text{C}$).

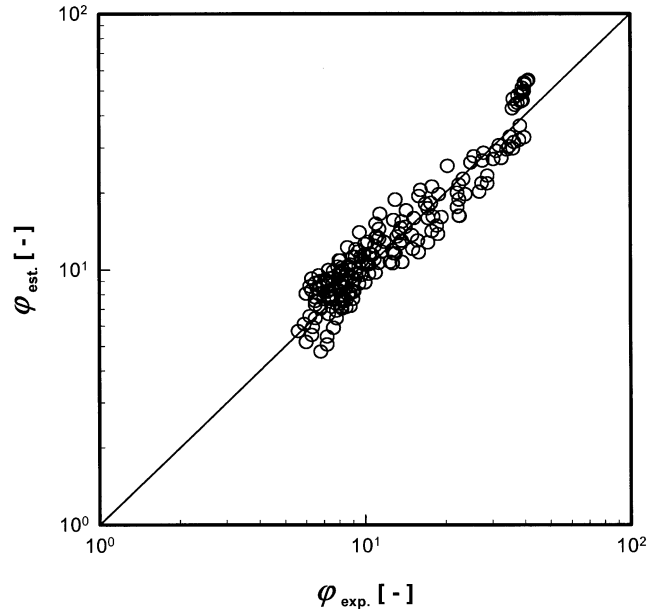


Fig. 10. Comparison of estimated and experimental moisture content.

즉 셀룰로오스 펄프는 섬유상이고, 당류의 축합체이므로 구조의 말단에 메틸기를 가지고 있어 열간 호화상태에서 요소수지와 전량 탈수 축합하지는 않지만 작은 량의 탈수축합으로도 많은 양의 요소수지가 존재하는 기능을 가지기 때문이다.

또한 재 순환량이 10%에서는 0%보다 성형재료의 경화 유동도가 높게 나타났다. 이는 재 순환되는 배기가스에 동반되는 수증기가 존재하지 않는 0%에서 빠른 건조속도에 따라 성형재료 내부의 수분이 빨리 감소되어 상대적으로 체류시간이 길어져 요소수지의 분자량이 빠르게 증가하기 때문이다.

3-5. 경화 유동도에 미치는 성형온도

건조된 시료인 요소수지 성형재료가 열과 압력을 받으면 금형 내에 충전이 용이한 반죽화된 반 용융상태가 되어 경화된다.

Fig. 9는 성형온도에 따라 배기가스의 재 순환량의 변화에 따른 경화 유동도를 나타내었다.

Fig. 9에서처럼 성형온도와 배기가스의 재 순환량이 증가할수록 경화 유동도가 감소하였다.

이는 요소수지 성형재료가 열경화성 수지이므로 성형온도가 증가할수록 경화가 빠르게 이루어지는데 연유된다. 건조 온도와 배기가스의 재 순환량이 증가할수록 경화 유동도가 감소하는 것은 Fig. 8에서처럼 건조온도가 증가할수록 시료의 초기 수분 감량이 빠르고, 표면의 밀도가 증가하여 입도 내부에서 수분확산이 억제됨에 연유된다. 배기가스의 재 순환량이 증가하면 배기가스 중의 증기압이 커져 시료 중의 수분 감량이 작아지며 따라서 높은 온도에서 체류시간이 길어져 요소수지 자체의 중합반이 진행되므로 경화 유동도의 감소가 더욱 촉진된다.

3-6. 수분 함량의 상관식

요소수지 성형재료의 건조과정 중 건조온도, 건조시간 및 배기가스의 재 순환량에 따른 수분 함량을 다중회귀분석법(minitab프로그램: 버전 7.1을 사용)에 따라 상관식을 구하면 식 (2)와 같다.

$$\phi = 7.1840 \left(\frac{T_D}{T_{Dn}}\right)^{-0.7357} \left(\frac{\gamma}{\gamma_M}\right)^{0.044762} \left(\frac{\theta}{\theta_M}\right)^{-0.74528} \quad (2)$$

여기서

$$70\text{ }^\circ\text{C} \leq T_D \leq 90\text{ }^\circ\text{C}$$

$$0\% \leq \gamma \leq 50\%$$

$$10\text{ min} \leq \theta \leq 120\text{ min}$$

Fig. 10은 식 (2)로부터 얻어진 추산치와 실험치를 비교한 결과이며, 수분 함량의 상관도는 92.68%로 양호한 결과를 얻었다.

3-7. 경화 유동도의 상관식

건조과정을 거친 요소수지 성형재료의 경화유동도를 건조온도, 건조시간, 배기가스의 재 순환량 및 성형온도에 따라 경화 유동도를 다중회귀분석법에 의해 상관식을 구하면 식 (3)과 같다.

$$\frac{\Psi}{\theta} = 1.0002 \times 10^{-2} \left(\frac{T_D}{T_{Dn}}\right)^{-4.0541} \left(\frac{T_m}{T_{m0}}\right)^{-0.7531} \left(\frac{\gamma}{\gamma_M}\right)^{-0.77683} \quad (3)$$

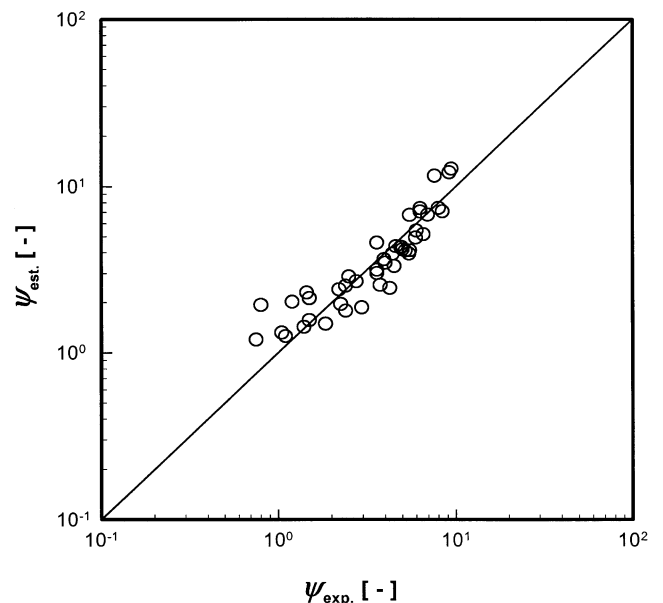


Fig. 11. Comparison of estimated and experimental fluidity.

여기서

$$70\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_D \leq 90\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$150\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 170\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$10\% \leq \gamma \leq 50\%$$

Fig. 11은 식 (3)으로부터 얻어진 추산치와 실험치를 비교한 결과이며, 경화 유동도의 상관도는 90.66%로 양호한 결과를 얻었다.

4. 결 론

건조과정을 통해서 최종 제품인 요소수지 성형재료의 축합과 경화특성을 구명하기 위하여 건조온도, 배기가스의 재 순환량, 건조시간 및 성형온도에 따른 요소수지 성형재료의 수분 함량과 경화 유동도를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) 건조시간과 건조온도가 증가하면 수분 함량이 감소하며 특히 초기에는 급격한 감소를 보이나 종말에는 거의 변화가 없었다.
- (2) 건조 시작 후 30분까지는 건조온도와 배기가스 재 순환량이 증가함에 따라 건조속도가 커지나 그 이후에는 반대로 나타났다.
- (3) 배기가스의 재순환량, 건조온도 및 성형온도가 증가하면 유동도는 감소한다.
- (4) 건조온도, 건조시간, 배기가스의 재 순환량 및 성형온도에 따라 수분 함량과 경화 유동도의 상관관계식을 식 (2) 및 식 (3)에서 구하였으며 실험치와 양호한 일치율을 나타내었다.

감 사

본 연구는 2001학년도 동아대학교 학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

사용기호

- T_D : drying temperature [$^{\circ}\text{C}$]
- T_m : moulding temperature [$^{\circ}\text{C}$]
- W_i : the initial weight in barrel [g]
- W_r : the residue weight in barrel [g]

- γ : recycle rate of exhausting gas [%]
- θ : drying time [min]
- ϕ : moisture content [%]
- D_R : the drying rate [%/min]
- ψ : cure fluidity [-]

아래첨자

- M : maximum

참고문헌

1. Rager, R.: *Mod. Plast.*, **49**, 67(1972).
2. Kopf, P. and Wagner, E.: *J. Polym. Sci. Chem.*, **11**, 939(1973).
3. Bainbridge, R.: *Sail*, **8**, 142(1995).
4. Gordon, M., Halliwell, A. and Wilson, T.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1153(1966).
5. Aldersley, J. W., Gorden, M., Halliwell, A. and Wilson, T.: *Polymer*, **9**, 345(1966).
6. Shriver, D. S. and Bara, E. J.: U. S. Patent. 3,458,464(1969).
7. Anderson, I. H., Cawely, M. and Steedman, W.: *Br. Polym. J.*, **1**, 24 (1967).
8. Shenai, V. A. and Manjeshwar, J. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1407 (1974).
9. Blank, W. J.: *J. Coatings Technol.*, **51**, 61(1979).
10. Agranoff, J.: *Modern Plastics Encyclopedia 1983-1984*, McGraw-Hill, Inc.
11. Sato, K. and Naito, T.: *Polym. J.*, **5**, 144(1973).
12. Sato, K. and Abe, Y.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **13**, 263(1975).
13. Koral, J. M. and Petschel, M.: Jr, U. S. Patent. 3,661,819(1972).
14. Calbo, L. J. and Koral, J. N.: U. S. Patent. 3,803,095(1974).
15. Calbox, W. J. and Hensley, W. L.: *J. Paint Technol*, **46**, 46(1974).
16. Rybicky, J. and Kamanis, S. M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1523 (1979).
17. Zunker, D. W.: Proceedings of the TAPPI Papermakers Conference, Atlanta, Ga., 1982 and Portland, Ore., Tappi, New York(1983).