

## 광경화성 알파-메톡시아크릴레이트 단량체의 경화특성에 관한 연구

정혜인\*\*\* · 서해민\*\*\*\* · 연애진\* · 이미혜\* · 김은경\*\*\* · 이재원\*\*\*\*†<sup>ID</sup>

\*한국화학연구원 고기능고분자연구센터, \*\*연세대학교 화공생명공학과, \*\*\*과학기술연합대학원대학교 스킨  
(2017년 11월 28일 접수, 2018년 1월 2일 수정, 2018년 1월 24일 채택)

## Investigation of Curing Properties of $\alpha$ -Methoxyacrylate Monomer

Hyein Jung\*\*\*, Haemin Seo\*\*\*\*, Aejin Yeon\*, Mi Hye Yi\*, Eunyoung Kim\*\*\*, and Jae-Won Ka\*\*\*\*†<sup>ID</sup>

\*Center for Advanced Functional Polymers, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

\*\*Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

\*\*\*KRICT School, University of Science and Technology (UST), Gajeongro 217, Yuseong, Daejeon 34113, Korea

(Received November 28, 2017; Revised January 2, 2018; Accepted January 24, 2018)

**초록:** 광가교형 시스템에 많이 사용되는 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트(MA)는 일반적인 광조사 파장인 365 nm 자외선 영역에서의 낮은 광반응성으로 인해 광개시제 혹은 높은 에너지 조사가 필요하였다. 아크릴레이트의 365 nm에서의 반응성을 증가시키기 위해 분자설계를 통한 이중결합의 HOMO 에너지가 조절된 알파-메톡시아크릴레이트(aMA)를 합성하였다. 새로이 합성한 aMA의 광반응성을 조사하기 위해 일정량의 UV 조사 후 FTIR 스펙트럼 변화를 관찰하였으며, 알킬기로만 이루어진 1,6-헥산다이올(Hx)을 이용하여 에스테르화 반응을 통해 화합물 Hx-aMA와 비교군으로서 Hx-MA를 합성하였다. 합성한 화합물에 0에서 50 J/cm<sup>2</sup>의 365 nm 자외선을 조사한 후 FTIR 스펙트럼의 변화로부터 전환율을 계산하였고, 이로부터 aMA 가교기의 광반응성이 MA에 비해 약 3배 높음을 확인하였다. 높은 광반응성의 aMA RM(reactive mesogen)은 광개시제 사용이 제한되는 바이오 응용, 디스플레이 또는 광학부품용 소재로 응용이 가능하다.

**Abstract:** The acrylate or methacrylate (MA) group which is often used in photo-crosslinking systems requires high energy or photoinitiator because of its low photoreactivity under 365 nm. In order to increase the photoreactivity of acrylate group at 365 nm, we designed and synthesized the  $\alpha$ -methoxyacrylate (aMA) with controlled HOMO energy level of double bond. The compounds (Hx-aMA and Hx-MA) were synthesized from 1,6-hexandiol (Hx) via esterification reaction. The degree of conversion of the synthesized compounds were calculate from the FTIR spectral change after UV irradiation of 0 to 50 J/cm<sup>2</sup> at 365 nm. The photoreactivity of aMA crosslinker was about 3 times higher than that of MA. A high photoreactive aMA RM (reactive mesogen) can be utilize to bio-applications, display or optical component applications where the use of photoinitiators are limited.

**Keywords:** photo-crosslinking, acrylate, photoreactivity.

## 서 론

열이나 빛에 의해 단량체나 고분자를 경화한 후 특성 유지나 향상을 위한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>1-3</sup> 이중 대표적인 것이 반응성 메조겐으로 액정 물질 말단기에 빛과 열에 의해 경화가 가능한 가교기를 포함하는 화합물이다.<sup>4,5</sup> 반응성 메조겐은 특정한 액정상에서 경화에 의해 고분자를 형성하여 액정의 배향 특성을 고정함으로써 고분자 필름에 광학, 전기적,

열적 이방성 특성을 부여한다. 이러한 특성을 이용하여 최근 디스플레이용 광보상 필름, 3D 디스플레이용 편광 필름, OLED 반사 방지 필름 등 다양한 분야에 응용되고 있다.<sup>6-10</sup> 반응성 메조겐의 광가교기로서 일반적으로 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트를 널리 사용한다.<sup>11,12</sup> 아크릴레이트 또는 메타아크릴레이트는 저렴한 가격과 쉬운 합성법으로 광가교 시스템에 널리 사용되는 반응기지만 광가교 파장으로 주로 이용되는 365 nm 자외선 영역에서 낮은 광반응성으로 인해, 높은 광가교 효율을 위해선 높은 에너지 조사나 광개시제의 사용이 필요하다. 하지만, 높은 에너지 조사에 의해 불안정한 단량체 및 고분자 시스템, 잔존하는 개시제(혹은 광반응 후 생성물)가 특성을 저하시키는 응용분야에서는 그 적용이 적절

†To whom correspondence should be addressed.  
jwka@kRICT.re.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0002-7188-5905  
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

**Table 1. HOMO and LUMO Energies of Common Alkenes<sup>12</sup>**

Alkene	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band gap ( $\Delta E$ )
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-10.52	+1.5	12.02
CH <sub>2</sub> =CHMe	-9.88	+1.8	11.68
CH <sub>2</sub> =CHOMe	-9.05	+2.0	11.05
CH <sub>2</sub> =CHNO <sub>2</sub>	-11.4	+0.7	12.10

치 못하였다. 이는 광반응기의 365 nm에서의 낮은 반응성에 기인한 문제로 반응기의 광반응성을 증가시킴으로써 해결할 수 있다.

반응기의 광반응성을 높이기 위해 아크릴레이트의 흡수영역을 장파장 영역으로 이동시키고자 하였다. 이는 HOMO 및 LUMO 에너지 준위를 조절하여 HOMO-LUMO 에너지 갭을 낮춤으로써 가능하다. 이중결합의 HOMO 및 LUMO 에너지 준위는 Table 1과 같이 이중결합에 치환된 치환체의 종류에 따라 달라진다.<sup>13</sup> 기준이 되는 에틸렌(CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>)에 비하여 전자주개 그룹(EDG)인 메톡시가 치환된 경우엔 HOMO 에너지 준위가 높아진다. 반면, LUMO 에너지 준위는 큰 변화가 없어 결과적으로 HOMO-LUMO 에너지 밴드 갭을 줄일 수 있다. HOMO-LUMO 에너지 밴드 갭이 줄어들면 흡수파장은 장파장으로 이동된다. 반면, 전자받개 그룹(EWG)인 나이트로가 치환된 경우엔 HOMO 에너지 준위가 낮아져서 HOMO-LUMO 에너지 밴드 갭을 증가시킨다.

본 연구에서는 반응기의 광반응성을 향상시키기 위해 전자주개 그룹인 메톡시가 치환된 알파-메톡시아크릴레이트(aMA)를 설계하고 합성하였다. 설계한 aMA의 광반응성은 일정량의 광에너지 조사 후 변화하는 FTIR 스펙트럼으로부터 계산하였고, 대조군인 메타아크릴레이트(MA) 반응기의 결과와 비교하였다.<sup>14</sup> KBr 펠렛에 코팅 후 광조사 전후의 FTIR 스펙트럼의 분석을 위해 알킬기로만 이루어진 1,6-헥산다이올(Hx)에 에스테르화 반응을 통해 Hx-aMA와 Hx-MA를 합성하여 광반응성을 조사하였다.

## 실 험

**재료 및 장비.** 합성에 사용한 methacrylic acid, 1,6-hexanediol, *p*-toluenesulfonic acid monohydrate, potassium hydroxide, oxalyl chloride, trimethylamine, 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridine은 Sigma-Aldrich의 제품을 사용하였으며, methyl-2,2-dimethoxypropionate, *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide는 TCI 제품을 사용하였다. 용매로는 Duksan Chemical사 methyl alcohol, dichloromethane, *N,N*-dimethylformamide를 사용하였다. 반응 혼합물은 실리카 젤 관 크로마토그래피(230-400 mesh, Merck)를 사용하여 정제하였다. 합성한 물질의 구

조분석에는 Bruker사의 300 MHz 핵자기공명분광기(NMR)를 사용하였다. 합성한 화합물의 고분자로의 전환율 측정에는 FTIR (Bruker EQUINOX 55)을 사용하였다.

**$\alpha$ -Methoxyacrylic acid 합성.**<sup>15</sup> Methyl-2,2-dimethoxypropionate(25 g, 16 mmol)에 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate(0.5 g)를 넣고 짧은 관 증류(short path distillation)를 설치한다. 온도를 140 °C로 올려 반응 중 생성되는 메탄올을 제거하였고, 2시간 후 190 °C로 온도를 올려 투명한 액체인 methyl  $\alpha$ -methoxyacrylate(14.5 g, 74%)를 얻었다. Methyl  $\alpha$ -methoxyacrylate(14.5 g)와 potassium hydroxide(8.5 g)를 methyl alcohol(120 mL)과 물(12 mL)에 녹인다. 이 혼합물은 6시간 동안 환류하였다. 온도를 0 °C로 냉각시키고 10% 염산 수용액으로 반응 혼합물을 산성화 후 ethyl acetate로 추출하였다. 무수 magnesium sulfate를 사용하여 수분을 제거 후 농축하여 노란색 액체 화합물  $\alpha$ -methoxyacrylic acid(10 g, 78%)를 얻었다. <sup>1</sup>H NMR(acetone-d<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$  5.29 (d, 1H), 4.71 (d, 1H), 3.63 (s, 3H).

**Hexane-1,6-diyl bis( $\alpha$ -methoxyacrylate) (Hx-aMA) 합성.** 1,6-Hexanediol(1 g, 8.5 mmol),  $\alpha$ -methoxyacrylic acid(2.6 g, 25 mmol), 4-(*N,N*-dimethylamino) pyridine(3.4 g, 28 mmol)을 혼합 용액인 dichloromethane(100 mL)과 *N,N*-dimethylformamide(20 mL)에 녹인다. 20분 후 *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide(5.7 g, 28 mmol)을 첨가하여 24시간 교반하였다. 부산물인 urea를 필터하여 제거 후 농축하였다. 관 크로마토그래피(hexane/ethyl acetate=10/1)로 분리하여 투명한 액체 화합물(1.3 g, 52%)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  5.34 (d, 1H), 4.62 (d, 1H), 4.23 (t, 2H), 3.65 (s, 3H), 1.73 (m, 2H), 1.44 (m, 2H).

**Hexane-1,6-diyl bis(methacrylate) (Hx-MA) 합성.** Methacrylic acid(5.7 g, 67.7 mmol)을 dichloromethane(300 mL)에 녹이고 *N,N*-dimethylformamide 2-3 방울을 넣어준다. 온도를 0 °C로 낮추고 oxalyl chloride(6.0 mL, 67.7 mmol)을 천천히 넣고 2시간 후 온도를 상온으로 올려서 methacryloyl chloride를 제조하였다. 다른 반응기에 1,6-hexanediol(2.0 g, 16.9 mmol)을 dichloromethane(100 mL)에 녹이고 trimethylamine(23.6 mL, 169.2 mmol), 4-(*N,N*-dimethylamino) pyridine(0.2 g, 1.7 mmol)을 혼합한 후 제조한 methacryloyl chloride를 적가한 후 상온에서 3시간 교반하였다. 반응 혼합물에 과량의 증류수를 넣어 반응을 종료하고 dichloromethane으로 추출한 후 관 크로마토그래피(hexane/ethyl acetate=50/1)로 분리하여 투명한 액체 화합물(1.7 g, 39.5%)을 얻었다. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  6.09 (m, 1H), 5.55 (m, 1H), 4.16 (t, *J*=6.6 Hz, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.71 (m, 2H), 1.45 (m, 2H).

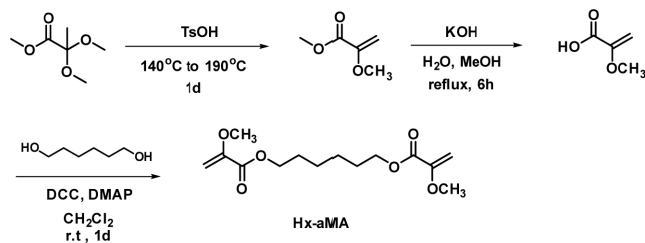
**FTIR을 이용한 반응기의 광반응성 측정 방법.** Hx-aMA를 1,1,2,2-tetrachloroethane의 20 wt% 농도로 녹인 후, KBr 펠렛에 스핀 코팅기를 사용하여 1500 rpm에서 30초 동안 도포하

었다. 150 °C에서 5분간 가열하여 용매를 제거한 후 365 nm 106 mW/cm<sup>2</sup>의 세기로 상온에서 광조사를 각각 0초(0 J), 9.4 초(1 J), 18.9초(2 J), 28.3초(3 J), 47.2초(5 J), 94.3초(10 J), 188.7초(20 J), 283초(30 J), 471.7초(50 J) 동안하였다. 각각의 광조사한 시료를 FTIR을 측정된 후 계산식 (1)로 전환율을 계산하였다. Hx-MA 역시 위와 같은 방법으로 측정하였다.

### 결과 및 토론

**반응성 향상 광가교기 알파-메톡시아크릴레이트(aMA) 유도체 합성.** 가교기의 광반응성을 향상시키기 위해 aMA를 합성하였다. 출발물질로 methyl-2,2-dimethoxypropionate를 사용하고 *p*-toluenesulfonic acid 존재 하에서 가열하여 methyl  $\alpha$ -methoxyacrylate를 74%의 수득률로 합성하였고, KOH를 사용하여 가수분해 하여 aMA를 78%의 수득률로 합성하였다. 합성한 aMA를 Scheme 1과 같이 DCC, DMAP 존재하에서 1,6-hexanediol과 에스터화 반응을 통해 광가교기로  $\alpha$ -methoxyacrylate를 갖는 Hx-aMA를 52%의 수율로 합성하였으며, 합성한 최종 물질의 구조분석은 Figure 1과 같이 <sup>1</sup>H NMR을 이용하여 4.5~5.5 ppm의 C=C-H와 3.5 ppm 부근의 OCH<sub>3</sub> 피크의 확인으로 가능하였다.

**광반응성 비교를 위한 메타아크릴레이트(MA) 유도체 합성.** 광가교 시스템에 널리 사용되고 있는 MA를 비교군으로



Scheme 1. Synthesis of Hx-aMA.

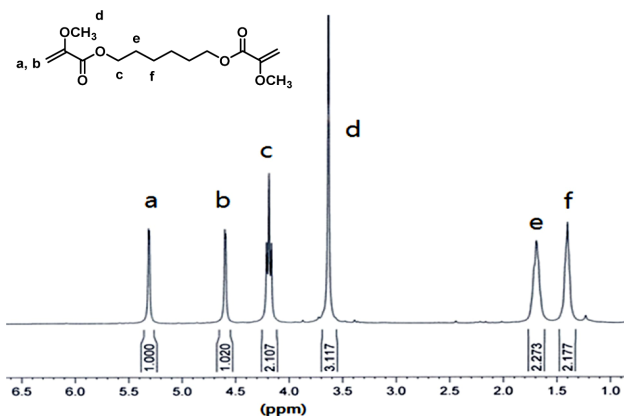
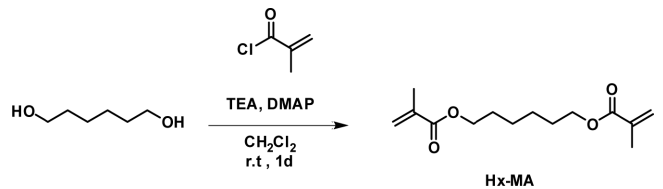


Figure 1. <sup>1</sup>H NMR spectrum of Hx-aMA.

사용하여, 본 연구에서 설계한 aMA 화합물의 광반응성 향상 정도를 평가하기 위해 Scheme 2와 같이 Hx-MA를 합성하였다. 1,6-Hexanediol과 methacryloyl chloride를 반응시켜 Hx-MA를 39% 수득률로 합성하였으며, Figure 2와 같이 <sup>1</sup>H NMR을 이용하여 5.5~6.5 ppm의 C=C-H와 2.0 ppm 부근의 CH<sub>3</sub> 피크의 확인으로 구조를 분석하였다.

**FTIR을 이용한 aMA 광반응성 측정.** 광가교기의 반응성 향상을 위해 설계한 aMA의 반응성을 FTIR을 사용하여 평가하였다. 광반응기인 MA 및 aMA는 UV 조사에 의해 아크릴레이트의 C=C 결합이 반응하여 새로운 C-C 결합을 형성한다. UV 조사에 의한 C=C 결합의 감소를 FTIR을 사용하여 정량화할 수 있었다. 이때, C=C 결합의 변화를 관찰하기 위해 알킬기로만 이루어진 Hx-aMA 및 Hx-MA를 합성하였다. 합성한 Hx-aMA 및 Hx-MA를 KBr 펠렛에 코팅하고, 각각의 시료에 1~50 J/cm<sup>2</sup>의 365 nm UV를 조사하였으며, 광조사량에 따른 FTIR 스펙트럼의 변화를 관찰하였다. Figure 3은 Hx-aMA의 광조사에 따른 1500-1800 cm<sup>-1</sup>까지 FTIR 흡수 스펙트럼 변화이다. FTIR 결과에서 1732~1736 cm<sup>-1</sup>에는 광조사 후 변화하지 않는 C=O 이중결합의 흡수가 나타나고, 광조사에 의해 반응이 일어나 흡수가 줄어드는 C=C 이중결합의 흡수는 1628 cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. 마찬가지로 대조군으로 합성한 Hx-MA는 Figure 4와 같이 광조사 후 변화하지 않는 C=O 이중결합의 흡수 피크는 1720 cm<sup>-1</sup>, 광조사 후 반응에 의해 줄어드는 C=C 이중결합의 흡수 피크는 1636 cm<sup>-1</sup>



Scheme 2. Synthesis of Hx-MA.

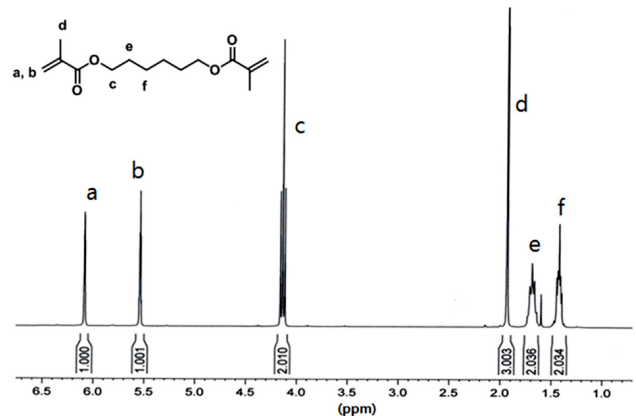


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of Hx-MA.

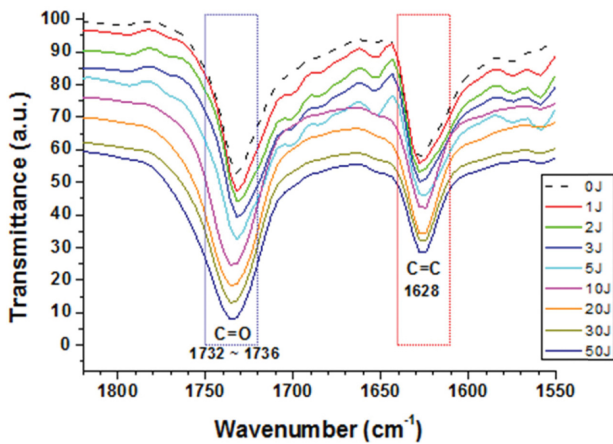


Figure 3. FTIR spectral change after the 365 nm UV irradiation of Hx-aMA.

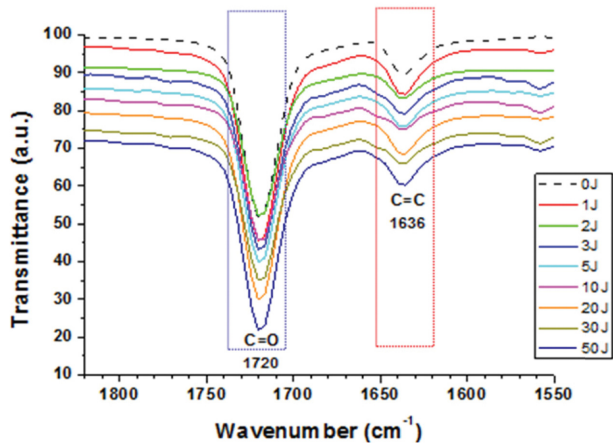


Figure 4. FTIR spectral change after the 365 nm UV irradiation of Hx-MA.

에서 관찰되었다.

UV를 조사하지 않은(0 J/cm<sup>2</sup>) 단량체와 각각의 광조사에 따른 폴리머로 전환되는 전환율을 식 (1)을 이용하여 계산하였다.<sup>16</sup>

$$\left[ 1 - \frac{[A_{(C=C)/A_{(C=O)}}]_{\text{polymer}}}{[A_{(C=C)/A_{(C=O)}}]_{\text{monomer}}} \right] \times 100 \quad (1)$$

즉, 광조사에 의해 변화하지 않는 C=O 흡수영역의 피크 면적과 광조사에 의해 변화하는 C=C 흡수 영역의 면적비로 계산하였다. Hx-aMA와 Hx-MA 화합물의 0~50 J/cm<sup>2</sup>의 광조사 후 FTIR 흡수 스펙트럼 변화를 통해 계산한 전환율을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 보는 바와 같이 Hx-aMA는 자외선 조사 에너지가 증가함에 따라 C=C 이중결합이 반응하여 경화가 진행되

Table 2. Calculated Degree of Conversion of Hx-aMA and Hx-MA Monomer to Polymer under 365 nm UV

UV dose (J/cm <sup>2</sup> )	Hx-aMA (%)	Hx-MA (%)
0	0	0
1	9	10
2	12	14
3	18	14
5	29	16
10	42	17
20	43	16
30	49	18
50	54	18

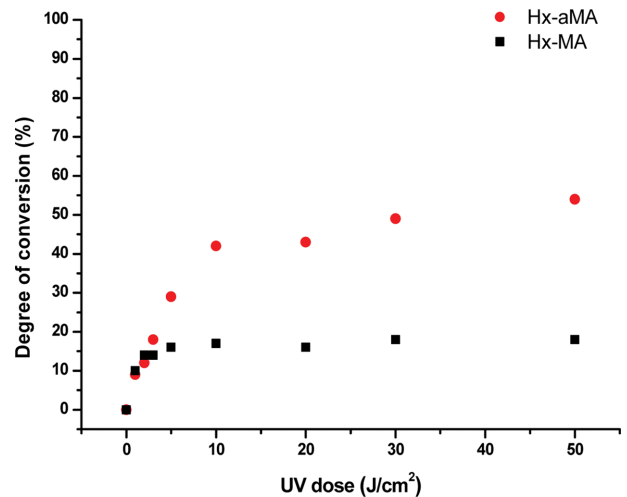


Figure 5. Degree of conversion diagrams of Hx-aMA and Hx-MA monomer to polymer under 365 nm UV.

어, 10 J/cm<sup>2</sup>의 에너지에서 광경화 정도가 현저히 높아지면서 42% 전환율을 보였다. 또한 50 J/cm<sup>2</sup>의 자외선 조사 에너지에서 최대 54%의 전환율을 나타내었다. 반면, Hx-MA는 10 J/cm<sup>2</sup>의 조사 에너지에 따라 경화 정도가 증가하지만 Hx-aMA보다 낮은 17%의 전환율을 보였다. 50 J/cm<sup>2</sup>의 조사 에너지에서도 최대 18%의 전환율을 보였다. Figure 5에서는 Table 2에서 얻은 결과를 그래프로 도식화하였다. 3 J/cm<sup>2</sup>의 자외선 조사 에너지까지는 Hx-aMA와 Hx-MA 모두 비슷한 전환율을 나타내지만, 5 J/cm<sup>2</sup> 이상의 에너지 조사시엔 Hx-aMA의 경화율이 상승하고, 10 J/cm<sup>2</sup>에서 그 정도가 포화됨을 알 수 있었다. 즉, 10 J/cm<sup>2</sup> 이상의 에너지 조사시 Hx-aMA가 Hx-MA에 비해 3 배 정도 경화율이 높은 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 알파-메톡시아크릴레이트(aMA) 가교기의 광반응성이 기존에 사용되는 메타아크릴레이트(MA) 반응기보다 3 배 정도 우수한 것을 확인할 수 있다.

## 결 론

기존 광경화 시스템에서 광반응기로 널리 사용되는 메타아크릴레이트(MA) 반응성기는 광조사 파장인 365 nm UV에서 낮은 광반응성으로 인해, 높은 에너지 혹은 광개시제가 필요하였다. 아크릴레이트의 이중결합에 치환체를 조절하여 HOMO 에너지 준위를 조절할 수 있고 이로부터 낮은 에너지에서도 광반응 효율을 높일 수 있는 알파-메톡시아크릴레이트(aMA)를 설계하였으며, 단순한 알킬기인 1,6-헥산다이올을 사용하여 Hx-aMA를 합성하였다. 또한 대조군으로 Hx-MA를 합성하였으며 두 화합물을 FTIR을 사용하여 쉽고 빠르게 광 반응성을 확인하였다. 3 J/cm<sup>2</sup>의 자외선 조사 에너지에서 모두 비슷한 전환율을 보이지만, 5 J/cm<sup>2</sup> 이상의 에너지에서부터 aMA의 전환율이 상승하였다. Hx-aMA의 50 J/cm<sup>2</sup>의 자외선 조사 에너지에서 경화율은 최대 54%이다. 반면에, Hx-MA의 전환율은 최대 18%로 같은 에너지를 주었을 때 aMA 화합물은 MA에 비해 약 3배 높은 경화가 이루어짐을 확인하였다. aMA 반응성기는 적은 에너지에서도 광반응성이 우수함에 따라, 기존에 광경화 반응성기로 사용되는 MA의 문제점인 미반응 단량체에 의한 특성 저하 문제와 높은 에너지 조사 문제를 해결하고 광개시제 사용이 제한되는 응용분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 산업통상자원부 산업핵심기술개발사업(No. 10052667) 및 과학기술정보통신부 국가과학기술연구회 창의형 융합연구사업(SMK-1509)의 지원을 받아 수행되어 이에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Carrasco-Orozco, W. C. Tsoi, M. O'Neill, M. P. Aldred, P. Vlachos, and S. M. Kelly, *Adv. Mater.*, **18**, 1754 (2006).

2. Y. J. Lim, I. H. Jeong, H.-S. Kang, S. Kundu, M.-H. Lee, and S. H. Lee, *Appl. Phys. Express*, **5**, 081701 (2012).  
 3. P. Vlachos, S. M. Kelly, B. Mansoor, and M. O'Neill, *Chem. Commun.*, 874 (2002).  
 4. H. Thiem, P. Stroehriegl, M. Shkunov, and I. McCulloch, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2153 (2005).  
 5. S. G. Kim, S. M. Kim, Y. S. Kim, H. K. Lee, S. H. Lee, G.-D. Lee, J.-J. Lyu, and K. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 261910 (2007).  
 6. D.-G. Kang, D.-Y. Kim, M. Park, Y.-J. Choi, P. Im, J.-H. Lee, S.-W. Kang, and K.-U. Jeong, *Macromolecules*, **48**, 898 (2015).  
 7. J. Lub, D. J. Broer, R. T. Wegh, E. Peeters, and B. M. I van der Zande, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **429**, 77 (2005).  
 8. S. Hwang, Y. Lim, M. Lee, S. Lee, G. Lee, H. Kang, K. Kim, and H. Choi, *Cur. Appl. Phys.*, **7**, 690 (2007).  
 9. M. Lee, M. Y. Shin, S. H. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **35**, 493 (2011).  
 10. C.-J. Yun and J.-K. Song, *J. Inf. Disp.*, **18**, 119 (2017).  
 11. T. Kreouzis, R. Baldwin, M. Shkunov, I. McCulloch, M. Heeney, and W. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 172110 (2005).  
 12. H. S. I. Beigi and S. Jameh-Bozorghi, *Chem. Cent. J.*, **5**, 13 (2011).  
 13. M. B. Smith, *Organic Synthesis*, Third Edition, United State, Elsevier Inc., 1946.  
 14. S. H. Kim, H. S. Chang, S. Park, and K. Song, *Polym. Korea*, **34**, 469 (2010).  
 15. E. Wenkert, M. E. Alonso, B. L. Buckwalter, and E. L. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7 (1983).  
 16. J. Durner, J. Obermaier, M. Draenert, and N. Ilie, *Dent. Mater.*, **28**, 1146 (2012).