

스티렌계 공중합체 및 개질 SMA의 기체투과 특성

서 원 영 · 민 경 은[†]

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(1994년 7월 11일 접수)

Gas Transport Properties of Styrenic Copolymers and Modified SMAs

W. Y. Seo and K. E. Min[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received July 11, 1994)

요 약 : 아크릴로니트릴 또는 무수말레인산을 함유하는 스티렌계 공중합체와 이들을 개질시켜 얻은 공중합체의 열적 특성 및 기체투과 특성을 조사하고 비교하였다. 이때 개질 공중합체는 SMA8 (styrene-co-maleic anhydride)를 몇가지 아민들과 반응시켜 MA(maleic anhydride) 측쇄(side chain)부분을 이미드화하여 얻었으며, 35℃, 1내지 2 기압하에서 헬륨, 산소, 질소, 알곤 및 탄산가스를 사용하여 조사한 결과 투과 특성은 민감하게 변화하였다. 이러한 결과들은 개질 전후의 공중합체의 자유부피 변화율과 거의 직선적인 상관관계를 나타내었으므로, 고분자의 주쇄변환 뿐만 아니라 부분적인 측쇄변환에 의해서도 기체투과특성을 민감하게 조절할 수 있음을 알았다.

Abstract : The gas transport properties and thermal properties of styrenic copolymers containing acrylonitrile or maleic anhydride, and modified SMA copolymers have been examined. Modified copolymers were prepared from reaction with the SMA8 and various amines. Permeability coefficients were measured at 35℃ under 1 to 2 atmosphere for He, O₂, N₂, Ar and CO₂. It was founded that gas transport properties are controlled sensitively by not only manipulation of the main chain but also manipulation of the side chain. The experimental results showed that a linear relationship between inverse of specific free volume and permeability coefficients of these glassy polymers.

Keywords : gas transport, styrene copolymers, modified SMA, free volume, glassy polymer.

서 론

고분자막을 이용하는 물질의 분리기술은 증류나 재결정 등의 일반적인 분리 정제법에 비해 원리 및 공정이 간편할 뿐만 아니라, 대량의 에너지를 필요로 하지 않으며 정제물의 순도를 높일수 있어 분리, 정제, 농축, 회수 등과 관련된 모든 산업분야에 선택적으로 이용된다.¹ 따라서, 고분자 분리막은 화학공업 뿐만 아니라 전자 및 반도체, 의약품, 의료기기 및 인공장기 등 여러분야에 이용되고 있으며,

에너지 절약 및 고효율화의 수단으로서 품질관리 및 생산공정의 합리화에 직접적인 기여를 하고 있다.² 이 중에서 기체분리막은 우수한 기체투과능과 선택투과도를 가진 막들이 요구되므로 이들의 투과능과 선택성을 향상시키기 위한 많은 연구들이 진행되고 있으며,³⁻¹⁵ 범용 고분자 수지들은 물론 고분자 주쇄의 화학구조가 복잡한 다양한 고분자 물질에 대해서도 폭넓은 연구가 수행되고 있다. 예를 들면, K. C. O'Brien 등은 pyromellitic dianhydride를 몇가지 diamine과 합성시켜 만든 poly

Table 1. Polymers used in this Study

Polymer	Molecular Weight Information	T _g (°C) ^{a)}	Source	l/V _f (g/cm ³)
Polystyrene	M _n = 55,000	102.5	Cosden Oil and Chemical Co.	5.89
SMA 8	M _n = 100,000 M _w = 200,000	115.1	Arco Chemical Co. (Dylark 232)	6.29
SAM 14	M _n = 90,000 M _w = 180,000	132.4	Arco Chemical Co. (Dylark 332)	6.21
SAN 10	η = 8.5	104.0	Asahi Chemical Industry Co.	6.37
SAN 25	M _n = 77,000 M _w = 152,000	106.2	Dow Chemical Co. (Tyril 860)	6.69

a) Measured in our laboratory by DSC.

Table 2. Amines used in this Study

Reagent	Structure	b. p. (°C)
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	183-185
Benzylamine	C ₆ H ₅ CH ₂ NH ₂	182-185
4-sec-Butyl aniline	C ₂ H ₅ CH(CH ₃)C ₆ H ₄ NH ₂	244-245 (727mm)
4-Butyl aniline	CH ₃ (CH ₂) ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	118-120 (715mm)
4-Isopropylaniline	(CH ₃) ₂ CHC ₆ H ₄ NH ₂	226-227 (745mm)

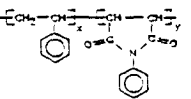
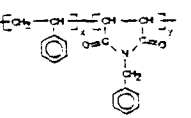
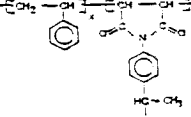
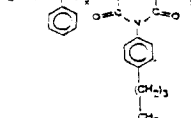
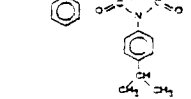
imide에 대해서 조사하였고⁴, C. L. Lee 등은 실리 콘기가 도입된 고분자막에 관해서⁵, J. S. Chiou 등은 열방성 액정 폴리에스테르의 투과특성에 대해⁶, H. Yamamoto 등은 CF₃를 포함하는 방향족 dianhydride로부터 얻어진 polyimide의 기계투과능을 조사 보고한 바 있다⁷. 이제까지의 연구에 의하면 고분자 화합물의 기계투과 특성은 고분자의 자유부피 특성과 관련이 있는 것으로 이해되고 있다. 기계투과 특성과 자유부피 특성 사이의 상관관계에 대해서는 1980년에 Lee¹⁴가 특정자유부피 확산이론(specific free volume diffusion theory)을 토대로 만든 이론식의 결과가 몇가지 고분자 물질들의 자유부피와 기계투과 특성을 정량화할 수 있음을 보고한 이후로 많은 관심이 모아지기 시작

했다. 특히 고분자 주쇄를 변화시켜 자유부피를 조절하므로써 투과능을 개선시킨 연구가 많이 보고되어져 있다.^{3-5, 16-18} 그러나, 이에 반해서 측쇄(side chain)의 구조에 따른 기계투과 특성에 관한 연구는 Matsumoto등이 poly(n-alkyl-maleimide)를 합성해서 spacer 길이에 따른 기계 투과성을 조사한 것과¹⁵, Puleo등이 polystyrene의 페닐기에 몇 가지 관능기를 치환시킬때의 기계투과성을 조사한 연구보고⁸ 등이 있을 뿐 여전히 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 측쇄구조의 변환에 따른 투과능을 조사하기 위하여 먼저 스티렌계 공중합체를 몇가지 선정해서 기계투과 특성을 고찰한 뒤, 비교적 개질이 용이하며 시판중인 SMA(styrene-co-maleic anhydride)를 몇가지 종류의 아민과 반응시켜 anhydride 부분을 아마드로 개질시키고¹⁹⁻²⁰, 측쇄 변화에 따른 자유부피 변화와 투과능의 조절에 대한 연구와 비교해 보았다.

실 험

고분자화합물 및 시약. 본 연구에서 사용한 스티렌계 공중합체들의 분자량, 유리전이온도, 자유부피 및 공급원에 대한 자료를 표 1에, SMA를 개질시키는데 사용된 아민들에 대한 물성은 표 2에, SMA를 개질시켜 만든 고분자화합물에 대한 구조

Table 3. Substituted SMAs Prepared in this Study

Structure	1/V _r (g/cm ³)	T _g (°C)
P1: 	6.56	120.0
P2: 	6.46	114.3
P3: 	6.25	122.1
P4: 	6.25	118.1
P5: 	6.23	124.3

식 및 제반 물성치는 표 3에 각각 나타내었다. 표 1에 나타낸 물성치 중에서 유리전이온도 및 자유부피의 역수는 본 실험실에서 측정하고 계산한 값이며, 분자량은 공급원에서 제공된 값을 그대로 표시하였다. 표 2에 나와 있는 아민들은 Aldrich사의 1급 시약들이며, 표 3에는 아민으로 이미드화시킨 SMA들에 대한 유리전이온도와 자유부피의 역수를 표시해 놓았다.

SMA의 개질. 측쇄 변환에 따른 자유부피 변화와 투과능의 조절에 대해서 조사하기 위해 상업용 SMA 공중합체를 몇가지 아민들과 반응시켜 SMI (styrene-co-maleimide)로 개질하였으며, 그 반응과정은 아래와 같다.

질소가 치환된 삼구 플라스크에 N,N-dimethylformamide(DMF, Hayashi, Japan)를 주입한 후 SMA를 용해시킨다. SMA가 충분히 다 녹은 후에 상온에서 과량의 아민과 반응시켜서 10시간 정도

교반시킨 다음 여기에 sodium acetate(Osaka, Japan)와 acetic anhydride(Kanto, Japan)를 첨가하고, 90°C에서 20시간 정도 교반시킨다. 이렇게 해서 생성된 용액을 10배 이상의 메탄올에 적하시켜 침전물을 얻는다. 얻어진 생성물을 여과한 후 수차례 메탄올로 세척하고 SMA의 유리전이온도보다도 10°C 정도 높은 온도의 진공건조기 내에서 10일 이상 건조시킨다. 얻어진 화합물은 IR (Midac FT-IR Spectrophotometer), ¹³C NMR (Varian unity plus-300, FT-NMR 300MHz)등으로 확인하였다.

투과막의 제조 및 열적특성. 투과막의 제조에는 디클로로메탄(DCM, Riedel-de Haën, Germany)을 용매로 사용하였으며, 용액주조하여 제조된 투과막은 상온에서 24시간 이상 자연건조시킨 다음 진공건조기 내에서 시료의 유리전이온도로 10일 이상 건조시켜 잔존하는 용매를 제거하고, 투과막의 제반 특성을 조사하였다.

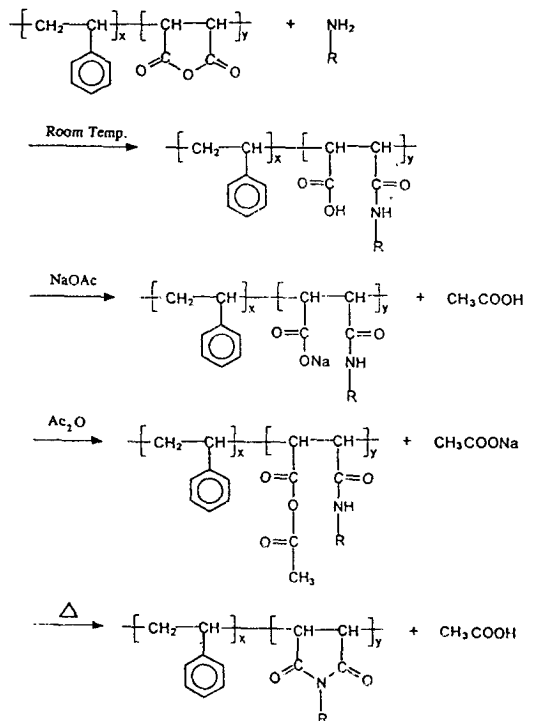


Fig. 1. Reaction scheme of modified SMA.

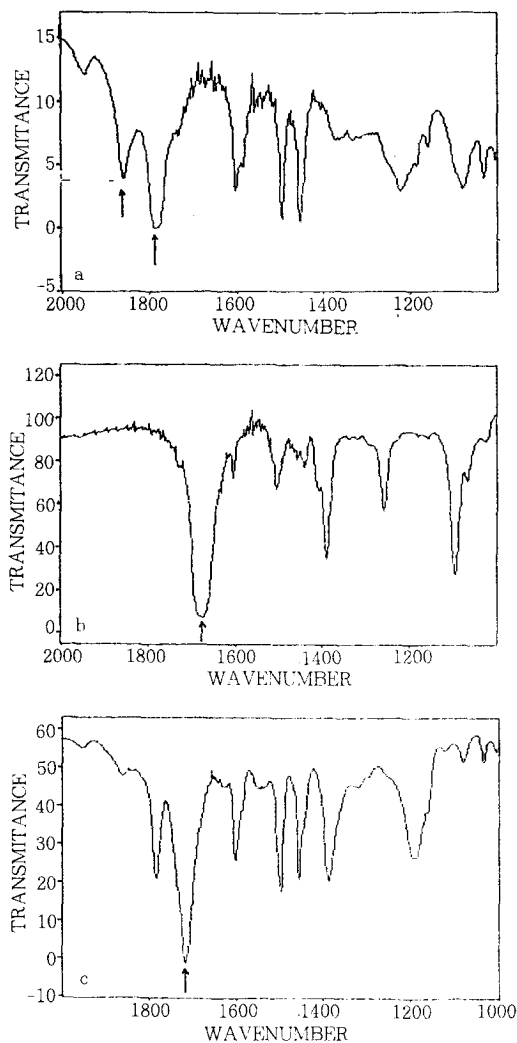


Fig. 2. IR spectra of (a) SMA (b) Amic acid (c) SMI.

투과막의 유리전이온도는 시차주사 열량계 (DSC, DuPont 2000)를 사용하여 측정하였으며, 시료는 0℃에서 300℃까지 20℃/min의 승온 속도로 1차 가열한 후 냉각장치를 사용하여 0℃로 급냉하였다. 그리고, 2차 가열시 열용량 변화(ΔC_p)의 중간점(mid-point)을 선택하여 고분자 화합물의 유리전이온도로 택하였다.

투과도 측정. 헬륨, 산소, 질소, 알곤 및 탄산가스에 대한 기계투과 특성은 전보^{21, 22}에서와 같은

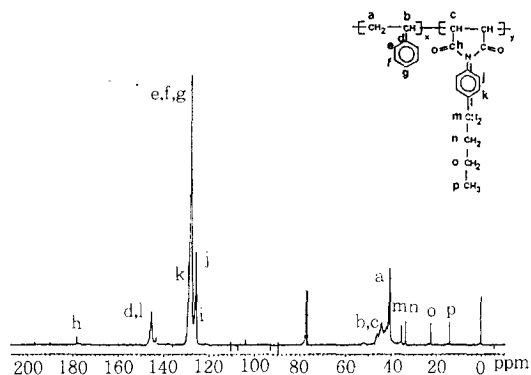


Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of SBMI(styrene-co-butyl maleimide).

투과장치를 사용하여 상압부근 및 35℃에서 측정하였다. 기계투과 실험에 있어서 압력감지기 (Baratron, MKS)를 통한 하류부의 압력은 IBM사의 AT급 개인용 컴퓨터로써 자동추적기록하였으며, 얻어진 모든 실험데이터는 Quattro Pro 3.0 software로써 처리하였다.

결과 및 고찰

SMA의 개질 및 분석. 상업용 공중합체인 SMA는 내열성이 우수하고 다른 스티렌계 고분자와도 비교적 상용성이 좋을 것으로 기대되어진다. 그러나, anhydride 부분이 열에 취약해서 분해온도가 낮기 때문에 anhydride 부분을 이미드화 시키게 되면 이런 취약성이 보완될 것으로 예상하고 SMA를 몇가지 아민과 반응시켜 개질하였다.

대략적인 반응 scheme은 그림 1에 나타내었으며, 개질시킨 SMI를 디클로로메탄에 녹여서 투과막을 제조한 다음 적외선 분광 스펙트럼을 얻었다. 그림 2에서는 SMA와 아민의 반응 전(a)과 반응 후(b)의 적외선 스펙트럼 및 반응이 종결된 상태(c)의 스펙트럼을 볼 수 있다. SMA 스펙트럼(a)에서는 1780 cm^{-1} 와 1860 cm^{-1} 에서 전형적인 anhydride doublet peak를 볼 수 있으며, 반응시키고 난 후(b)에는 1680 cm^{-1} 에서 고리화가 일어나지

많은 free acid내의 carbonyl peak가 나타나며, 반응이 완전히 종결된 후(c)에는 1713cm^{-1} 에 이미드 peak가 나타남을 볼 수 있다.

이렇게 적외선 분광 분석에서 고리화가 완결되었음을 확인한 뒤 ^{13}C NMR에 의해 이미드화도를 구하였다. 그림 3에는 SBMI(styrene-co-butyl maleimide)에 대한 ^{13}C NMR의 스펙트럼을 나타내었으며, 각각의 chemical shift는 Lindeman-Adams법에 의해 계산하였다.²³ ^{13}C NMR 스펙트럼에 의해서 이미드화도를 계산하는 방법은 120ppm에서 150ppm사이에서 나타나는 페닐기 탄소와 10ppm에서 40ppm사이에서 나타나는 메틸렌기의 비로 부터 환산하였다. 치환기가 바뀌어짐에 따라서 10ppm에서 40ppm사이에서 나타나는 peak의 chemical shift가 달라지는 것을 관찰할 수 있었다.

열적특성. 먼저 스티렌계 공중합체의 열적특성은 표 1에서와 같이 PS(polystyrene)의 경우에 102.5°C 로 나타났으며, SAN10과 SAN25는 각각 104.0°C 와 106.2°C 로 나타났다. PS와 SAN(styrene-co-acrylonitrile)의 유리전이 온도를 비교해 보면 큰 차이가 나타나지 않으며 SAN이 약간 높게 나타났는데, 이것은 PS에 AN(acrylonitrile)이 공중합 됨에 따라 쌍극자 인력에 의한 충전밀도(packing density)가 높아지므로 인해서 AN이 많이 포함 되더라도 유리전이온도가 감소하지 않고 PS와 거의 비슷하거나 오히려 약간 증가하는 경향이 나타나는 것으로 생각된다. 그리고, SMA의 경우는 예상한 바와 같이 강직쇄인 MA의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도가 현저히 증가되는 것을 볼 수 있다.

한편, 개질된 SMA8의 경우에 있어서는 MA(maleic anhydride) 대신에 이미드 고리가 도입됨에 따라 전체적으로 유리전이온도가 증가한 것을 볼 수 있는데, 치환기의 종류에 따라서 이미드 고리의 질소와 페닐기 사이에 메틸렌기가 치환된 P2의 경우가 114.8°C 로써 가장 낮게 나타났으며, isopropylaniline으로 치환된 P5의 경우가 124.3°C

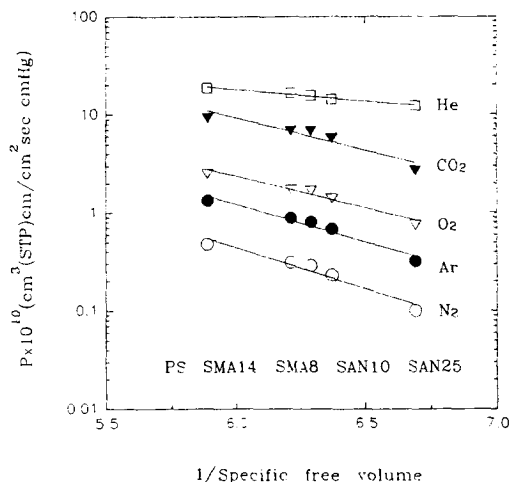


Fig. 4. Semi-logarithmic plot of permeabilities at 35.0°C vs. $1/\text{specific free volume}$ of the styrenic copolymers.

로써 가장 크게 나타났다.

부피특성. 투과막의 자유부피를 구하기 위해 밀도구배관(density gradient column)을 사용하여 밀도를 측정하고, 이것을 다시 환산하여 비용적(specific volume, V)을 결정하였으며, 여기에서 Bondi가 제안한 방법에 의해 고분자의 총괄 점유부피(occupied volume, V_0)를 계산하여 자유부피를 구하고 표 1과 표 2에 역수의 형태로 나타내었다.²⁴

$$V_f = V - V_0$$

V_f : 자유부피(specific free volume)

V_0 : 고분자가 점유하는 부피(occupied specific volume)

여기에서 고분자가 점유하는 고유부피(V_0)는 Bondi가 제안한 것과같이 van der waals volume의 1.3배에 해당하는 값을 사용하였다.

$$V_0 = 1.3V_w$$

V_w : van der waals volume of the polymer

표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 PS의 자유부피가 가장 크게 나타나며, SAN의 경우에는 AN의

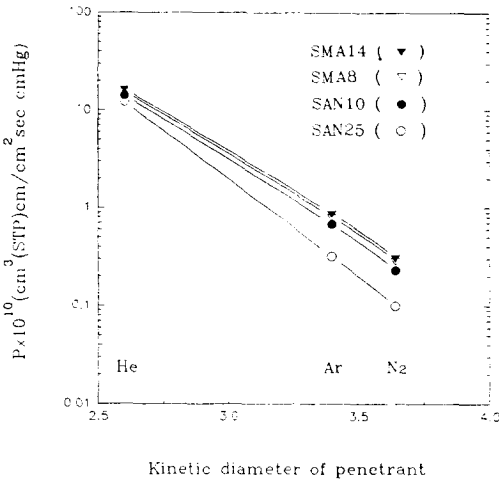


Fig. 5. Semi-logarithmic plot of permeabilities vs. kinetic diameter of several penetrants in the styrenic copolymers.

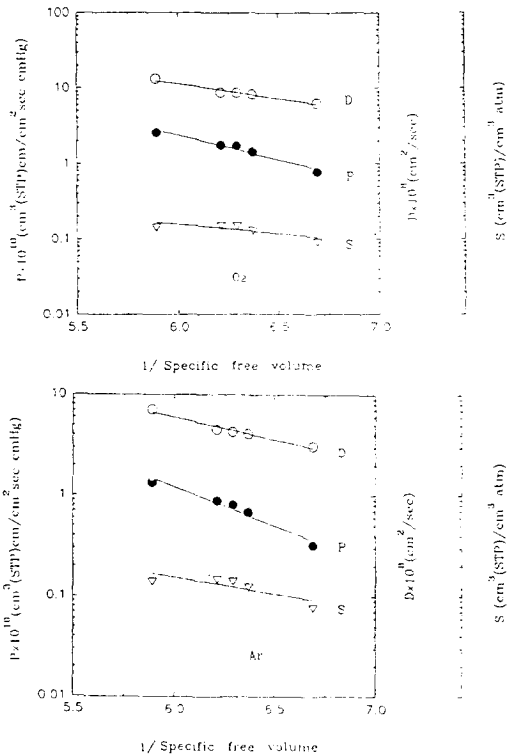


Fig. 6. Semi-logarithmic plot of permeability, diffusivity, solubility vs. $1/\text{specific free volume}$ of the styrenic copolymers.

함량이 많아질 수록 자유부피가 감소하는데, 이것은 AN기들간의 강한 쌍극자 인력에 의해 충전밀도가 커지기 때문인 것으로 해석된다. SMA의 경우는 약간 다른 경향이 나타나는데, SMA8과 SMA14의 경우에 있어서 둘 다 PS보다는 자유부피가 작게 나타나지만 MA의 함량이 증가됨에 따라 자유부피가 다시 증가하는 경향을 보인다. 이것은 강직하고 bulky한 환형 MA가 주쇄내에 도입됨에 따라 bulkiness와 쌍극자 인력에 의한 두가지 효과가 동시에 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

한편, 표 3에는 개질된 SMA의 구조 및 자유부피의 역수가 표시되어 있는데, 구조식에서 보는 바와 같이 측쇄에 치환된 pendent group이 bulky할 수록 고분자 물질의 자유부피는 증가하는 것을 볼 수 있다. 벤질아민으로 치환된 P2는 아닐린으로 치환된 P1에 비해 자유부피가 약간 더 증가하는데, 이미드환의 질소와 페닐기 사이의 메틸렌기가 자유부피를 증가시키는 작용을 한 것으로 생각된다. 또한 P1이나 P2에 비해 훨씬 더 bulky한 butylaniline이나 isopropylaniline의 pendent group이 치환된 P3, P4, P5의 자유부피가 P1이나 P2 보다 더 크게 나타난다. 이것은 bulky한 pendent group 주위의 입체장애가 커짐으로 인해 고분자쇄들간의 자유부피가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

스티렌계 공중합체들의 기계투과 특성. 얻어진 자유부피에 대한 투과계수와와의 상관관계를 나타내면 그림 4에서 보여주는 바와같이 사용한 모든 기체들에 대해서 직선적인 관계를 갖는다. 이러한 관계는 앞서 발표된 논문²¹ 에서와 같이 자유부피 이론에 의해 이미 예상했던 결과들이다. PS을 기준으로 했을 때 AN 작용기들이 많을수록 좋은 barrier 역할을 한다. 이것은 부피특성에서도 언급한 바와 같이 AN기들간의 강한 쌍극자 인력에 의해 충전밀도가 커지기 때문이며, SAN25의 경우 $P(O_2)/P(N_2)$ 의 selectivity가 7.7 정도로 아주 높게 나타난다. MA의 경우도 극성을 띄는 작용기가 있어서 MA가 많아질수록 투과능이 감소할 것으로

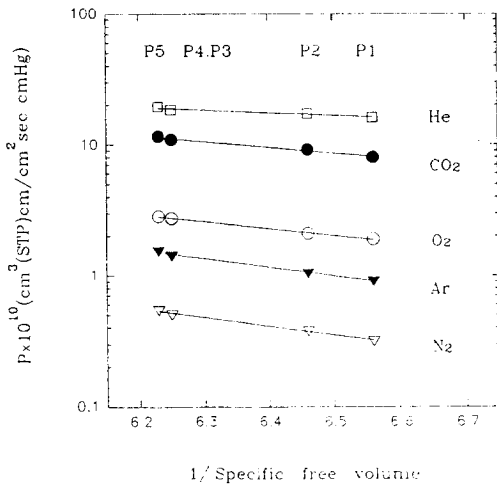


Fig. 7. Semi-logarithmic plot of permeabilities vs. $1/\text{specific free volume}$ of modified SMAs.

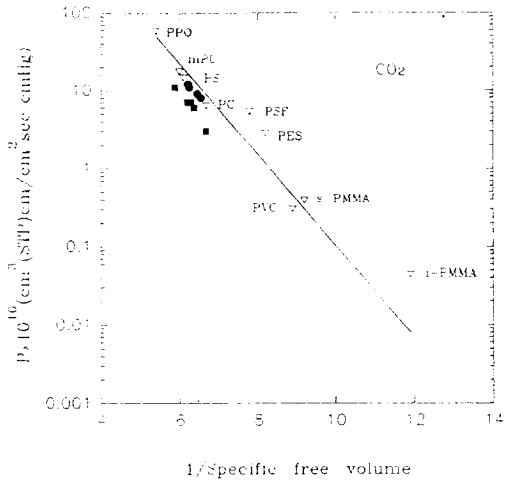


Fig. 9. Semi-logarithmic plot of permeabilities vs. $1/\text{specific free volume}$ of other polymers (○), styrenic copolymers (■), modified SMAs (●) and predicted by free volume theory (—).

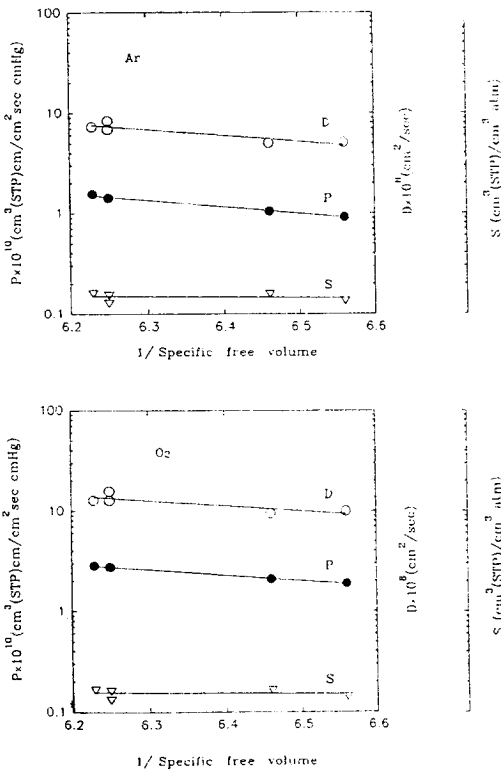


Fig. 8. Semi-logarithmic plot of permeability, diffusivity, solubility vs. $1/\text{specific free volume}$ of modified SMAs.

예상되었는데, SMA8과 SMA14 둘 다 PS 보다 투과능이 감소하였으나, MA의 양이 많아짐에 따라 오히려 SMA8 보다 SMA14가 약간 더 높은 수치의 투과능을 나타내었다. 이것은 앞서 자유부피의 변화 요인에 대해서 언급한대로 극성기 효과 뿐만 아니라 MA가 주쇄에 도입됨에 따라 고리의 도입 효과에 의해 입체 장애가 크게 작용해서 자유부피를 약간 증가시키는 두가지 효과가 동시에 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

기체에 따른 투과도는 그림 5에서 보는 바와같이 특정 투과막에 대해서 각 기체에 대한 투과능은 운동반경(kinetic diameter)과 거의 반비례적인 관계를 보여주고 있는데, 이것은 다른 연구들에서 나타나는 일반적인 경향과 일치하는 결과이며, 투과계수가 확산계수와 용해계수의 곱으로 표현되는 점을 감안할 때 당연한 결과로 생각된다. 또한, Time Lag²¹⁾ 법에 의해 같보기 확산계수와 용해계수를 계산해서 그림 6에 나타내었는데, 이 계의 경우 확산계수와 용해계수가 투과계수에 미치는 영향은 직선의 기울기에서 보는 것과 같이 거의 같을 것으로 생각된다.

개질 SMA의 기계특과 특성. 개질 SMA의 경우도 스티렌계 공중합체와 같은 방법으로 자유부피를 구한 다음 투과계수와 상관관계를 조사하였으며, 그 구조와 자유부피의 역수를 표 3에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 스티렌계 공중합체에서처럼 자유부피와 투과계수 사이의 상관관계는 자유부피가 증가함에 따라 투과계수가 직선적으로 증가하는 관계를 보여준다. 이 결과로 비루어 볼 때 측쇄변화에 의해서도 자유부피를 적절히 조절함으로써 투과계수를 변화시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그러나, 한가지 스티렌계 공중합체와 다른 것은 그림 8에서 볼 수 있는 바와 같이 용해계수보다는 확산계수가 투과계수에 미치는 영향이 더 큰 것으로 나타났는데, 이것은 같은 SMA8에 대해 측쇄만을 변화시켰기 때문에 나타나는 현상으로 이해할 수 있다. 즉, 측쇄만을 부분적으로 변화시킬 경우에는 용해계수보다는 확산계수를 용이하게 변화시키므로 전체적인 투과계수에 변화를 가져올 수 있다는 것이다. 이러한 결과들로부터 특정 고분자막에 있어서 용해계수가 거의 일정한 주쇄에 대해서 측쇄를 적절히 바꾸어주므로 확산계수를 조절해서 투과계수를 변화시킬 수 있다는 결론을 내릴 수가 있다. 결국 아주 부분적인 측쇄변환만에 의해서도 투과계수를 민감하게 조절할 수 있음을 알 수 있다.

한편, 그림 9에는 CO₂에 대해서 스티렌계 공중합체와 개질 SMA에 대한 자유부피의 역수와 투과계수의 상관관계를 다른 고분자들과 함께 표시해 놓았으며, 자유부피 이론에 의한 계산 결과를 직선으로 표시해 놓았다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 스티렌계 공중합체 및 개질 SMA의 경우 자유부피에 따른 기계특과 특성은 자유부피 이론식에 의해 잘 설명되어짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. R. Paul and G. Morel in M. Grayson, ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technol-

- ogy, 3rd. ed., Vol. 15, Wiley-Interscience, New York, 1981.
2. I. Cabasso in H. F. Mark et al. ed., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Vol. 9, Wiley-Interscience, New York, 1987.
3. N. Muruganandam and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1999 (1987).
4. K. C. O'Brien and W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **35**, 217 (1988).
5. C. L. Lee, H. L. Chapman, M. E. Cifuentes, K. M. Lee, L. D. Merrill, K. L. Ulman, and Krishnaswamy, *J. Membr. Sci.*, **38**, 55 (1988).
6. J. S. Chiou and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1699 (1987).
7. H. Yamamoto, Y. Mi, and S. A. Stern, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2291 (1990).
8. A. C. Puleo, N. Muruganandam, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **27**, 2385 (1989).
9. D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, **18**, 75 (1984).
10. K. E. Min and D. R. Paul, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **26**, 1021 (1988).
11. M. J. Reimers, M. J. Cibulsky, and T. A. Barbari, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **31**, 537 (1993).
12. L. G. F. Stuk, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 127 (1990).
13. S. M. Jordan and W. J. Koros, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **28**, 2305 (1990).
14. W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 65 (1980).
15. A. Matsumoto, Y. Oki, and T. Otsu, *Polymer Journal*, **23**, 201 (1991).
16. K. Tanaka, H. Kita, K. I. Okamoto, A. Nakamura, and Y. Kusuki, *Polymer Journal*, **22**, 381 (1990).
17. K. I. Okamoto, K. Tanaka, H. Kita, M. Ishida, M. Kakimoto, and Y. Imai, *Polymer Journal*, **24**, 451 (1992).
18. K. Tanaka, H. Kita, M. Okano, and K. I. Okamoto, *Polymer*, **33**, 585 (1992).
19. E. R. Moore and D. M. Pickelman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 603 (1986).
20. C. P. Yang and S. S. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **27**, 15 (1989).
21. K. E. Min and W. Y. Seo, *Polymer(Korea)*, **16**, 443 (1992).
22. J. A. Ahn, W. Y. Seo, O. J. Kwon, and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **18**, 269 (1994).

23. G. C. Levy, R. L. Lichter, and G. L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Wiley-Interscience, New York, 1980.
24. A. Bondi, "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses", Wiley Interscience, New York, 1968.
25. J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press Inc., New York, 1968.