

Polyurethane과 Polymethylmethacrylate 상호침투성막의 합성과 분리특성

이 미 자 · 김 완 영[†]

전북대학교 공업화학과
(1995년 2월 23일 접수)

Synthesis and Pervaporation Behavior of Polyurethane and Polymethylmethacrylate Interpenetrating Polymer Network Membrane

Mi Ja Lee and Wan Young Kim[†]

Dept. of Chemical Technology, College of Eng., Chonbuk National University, Chonju, 560-756, Korea
(Received February 23, 1995)

요 약 : PU/PMMA IPN막과 블렌드막을 합성하여 IR, DSC, SEM, 팽윤도 실험 및 투과증발 실험을 통하여 그 특성을 알아보았다. DSC와 SEM 실험결과 PMMA 함량이 10 wt%와 30 wt%에서는 아주 가깝고 완만한 두개의 T_g 를 나타내었으며, IPN55와 블렌드55의 경우 낮은 상용성으로 두개의 T_g 와 multiphase를 나타내었다. 그러나 PU/PMMA IPN막이 같은 조성의 블렌드막에 비하여 좋은 상용성과 낮은 팽윤도를 나타내었고, 분리능도 우수하였다. 합성한 모든 IPN막은 PMMA 함량이 증가할수록, 벤젠/사이클로헥산 혼합용액에서 벤젠농도가 증가할 수록 팽윤도는 증가하였다. 합성한 모든 IPN막은 벤젠/사이클로헥산 혼합용액중 저농도 벤젠용액에서 높은 선택도를 나타내었다. 또한 PU함량이 증가할수록 투과속도는 감소하고 선택도는 증가하였다.

Abstract : Interpenetrating polymer network (IPN) and blend membranes of polyurethane (PU) and polymethylmethacrylate (PMMA) were prepared and characterized by various instrumental techniques such as IR spectroscopy, DSC and SEM. The swelling behavior and pervaporation characteristics were also evaluated. PU/PMMA IPN membranes showed two broad T_g values which are very close to each other at compositions of 10 wt% and 30 wt % PMMA according to DSC and SEM. PU/PMMA IPN membrane at 50 wt % PMMA and blend membrane of linear PU/PMMA showed two T_g s and multiphase due to immiscibility. However, The PU/PMMA IPN membrane had better swelling resistance, miscibility and superior separation performance compared to the blend membrane of the same composition. The swelling ratios of all synthesized membranes increased with increasing not only benzene concentration in benzene/cyclohexane mixture but also PMMA composition. All synthesized membranes had high selectivity in low benzene concentration of the benzene/cyclohexane mixture. Separation factor increased and flux decreased when PU compositions was increased.

Keywords : polyurethane, polymethylmethacrylate, interpenetrating polymer network, glass transition temperature, pervaporation.

서 론

혼합물질중에서 순수한 하나의 물질을 분리 정제하는 조작은 화학공업에 있어서 매우 중요한 기본

기술일 뿐만 아니라 요즘 사회 문제화되고 있는 공업 폐수중의 유기물 분리, 회수, 및 재이용 기술 확립에 있어서도 그 중요성이 크다. 이와같은 분리 공정중에서 분리시에 상변화가 없어 에너지 소비

가 적고, 선택성이 크며, 재래의 방법으로 분리가 어려운 물질의 분리가 가능하고, 열에 불안정한 물질의 분리가 가능한 막분리공정이 성행하고 있으며 그 일부는 실용단계에 있다.

이러한 막분리공정은 1950년대 폴리에틸렌 합성 고분자막을 통한 유기액체 혼합물의 분리가 미국 American oil company에서 처음으로 행하여졌으며, 그 후 좋은 물성과 고효율, 고기능을 갖는 고분자막을 개발하려는 방향으로 그래프트공중합체, 블록공중합체, 고분자블렌드, 상호침투성 고분자구조 (interpenetrating polymer network : IPN) 등과 같은 다성분계 고분자 재료를 이용한 제조 방법이 연구되고 있다.¹⁻⁹

최근에는 폴리우레탄/폴리스티렌, poly(2-hydroxyethyl methacrylate)/poly(acrylic acid) 등의 IPN막을 이용하여 물과 에탄올을 선택적으로 분리하기 위해 진공투석용 막이 연구되었으며, Chen 등에 의해 기체 분리막등이 연구된 바¹⁰⁻¹⁴ 있으나 IPN막을 이용한 유기 액체 혼합물의 투과증발 분리에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

IPN¹⁵⁻¹⁸은 한 고분자구조의 사슬이 다른 고분자의 사슬과 화학적 결합없이 서로 영구적으로 얽혀있는 상태로서 불용, 불용의 성질을 가지며 조성 고분자간의 network entanglement로 인하여 보통의 고분자블렌드에 비하여 상분리가 크게 억제되는 장점을 가진다. 이러한 장점으로 인하여 전기절연체, 이온교환수지, 내충격성 플라스틱, 강인화된 탄성체, 방음방진용 재료로 주로 연구, 이용되어 왔다. 그러나 IPN중합은 중합조건이나 성분고분자의 조성변화에 따른 투과특성의 조절이 용이하므로 기존의 용도외에도 선택적 분리막으로서의 응용이 기대된다.

본 연구에서는 IPN구조의 상분리억제와 불용, 불용의 장점을 이용하여 막분리 공정에 이용되는 막 재료의 팽윤에 따른 기계적 성능과 분리성능의 저하를 개선해보고자 하였다. PU와 PMMA 조성을 달리하여 PU/PMMA IPN막을 동시중합으로 합성하고 IR, DSC, SEM, 및 벤젠/사이클로헥산

용액에서의 팽윤도 실험등을 통하여 기본물성을 조사하였다. 또한 MMA의 화학적 친화성 차를 이용하여 화학공업에 있어서 유기용제로 널리 사용되지만 등비점으로 인하여 분리가 어려운 벤젠과 사이클로헥산같은 유기액체 혼합물의 투과증발 분리 실험을 통하여 본 연구에서 합성한 PU/PMMA IPN 막의 분리막으로서의 사용가능성을 알아보았다.

실 험

시 약. 폴리우레탄은 이소시아네이트로 공업용 2,4-톨루엔디이소시아네이트 (TDI, 동경화성공업)와 폴리오일 castor oil (Junsei Chemical Co. Ltd)을 사용하였으며 가교제로 트리메틸올프로판 (TMP, Wako Pure Chemical In. LTD.)을 사용하였다. 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)는 모노머로 메틸메타크릴레이트 (MMA, Junsei Chemical Co. Ltd)와 라디칼개시제로 벤조일퍼옥사이드 (BPO, Aldrich)를 가교제로 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (EGDMA, 동경화성공업)를 사용하였다. 또한 T-12(di-n-butyltin dilaurate, 동경화성공업)를 촉매로 사용하였으며, 막 캐스팅시 용매로 테트라하이드로퓨란 (THF, TEDLA Co. INC)을 사용하였고, 모든 시약은 전처리 없이 1급 이상을 그대로 사용하였다.

분석 및 기기. IPN막의 합성 여부는 Perkin Elmer사의 적외선 분광분석기 (Model 683)를 사용하였으며, 물폴로지는 Hitachi사의 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy: SEM, X-650)을 이용하여 알아보았다. 또한 투과증발분리시 투과액의 조성은 기체크로마토그래피 (Gas Chromatography: GC, SIGMA 3B)로 정성, 정량분석하였다. 막의 열적성질은 Du Pont사의 열분석기 (Differential Scanning Calorimetry: DSC model 2000)를 사용하였으며, 모든 시편에 동일한 열적이력을 주기 위하여 시편을 20℃/min의 속도로 상온에서 100℃까지 가열하고 이것을 다시 100℃에서 -80℃까지 냉각시킨 후 -80℃에서 120℃까지 10℃/min의 속

도로 가열하면서 thermogram을 얻었다.

PU 프리폴리머의 합성. 이소시아네이트 말단기를 갖는 PU 프리폴리머는 이소시아네이트로 2,4-톨루엔디이소시아네이트 (TDI)와 폴리올로 castor oil을 사용하여 2:1 당량비로 45℃에서 반응시켜 얻었다. 반응시간에 따라 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 di-n-butylamine 적정법으로 반응물중에 이소시아네이트양을 측정하여 잔류 이소시아네이트의 양이 이론치에 이르도록 하였다.

PU/PMMA IPN막의 합성. 모노머인 MMA, 가교제인 EGDMA (모노머에 대하여 1 wt%)와 라디칼개시제인 BPO (모노머에 대하여 0.5 wt%)를 혼합하여 BPO가 완전히 녹을 때까지 교반한다. PU 프리폴리머에 가교제인 트리메틸올프로판 (TMP, 2당량)을 첨가한 혼합액을 여러가지 조성비의 PU/PMMA에 해당하는 MMA/BPO/EGDMA용액과 혼합하여 교반한 후 진공으로 기포를 제거하였다. 이때 PU 프리폴리머의 0.02 wt%에 해당하는 T-12 촉매와 용매로 THF를 넣어 혼합하였다. 준비된 혼합물을 막의 두께를 조절할 수 있도록 spacer를 붙인 유리판에 주형하여 막은 60℃에서 24시간동안, 120℃에서 4시간동안 동시중합하여 합성하였다. 건조기에서 꺼내어 서서히 냉각후 금형에서 제거하여 IPN막을 얻었다. 합성한 막은 약 70~80 μm이었다.

Linear PU/PMA 블렌드막의 합성. Linear PU/PMA 블렌드막의 합성은 PU/PMA IPN막의 합성 중 PU와 PMA의 가교제인 TMP와 EGDMA를 제외한 것으로 나머지는 위의 방법과 동일하게 하였다.

팽윤도의 측정. 건조된 IPN막을 일정한 크기(5×5 cm)로 잘라 25℃로 유지된 항온조에서 3일간 팽윤시키고 다음 식으로부터 팽윤도를 구하였다.

팽윤도(Swelling degree)=

$$\frac{\text{팽윤된 막의 질량} - \text{건조된 막의 질량}}{\text{건조된 막의 질량}} \times 100$$

투과증발 실험. 투과증발 실험은 공급액을 정량 펌프로 원료 탱크와 투과 셀에 순환시켰으며, 투과

측의 진공도는 진공 펌프로 13.30Pa (0.1 mmHg)을 유지하고, 25℃에서 실시하였다. 투과 속도는 투과 질량에 의하여 계산하였으며, 투과액의 조성을 기체 크로마토그래피로 조사하였다.

$$\alpha_{\text{ben}} = \frac{Y_{\text{benzene}}/Y_{\text{hexane}}}{X_{\text{benzene}}X_{\text{hexane}}}$$

여기에서 X_{benzene} , X_{hexane} , Y_{benzene} , Y_{hexane} 은 각각 공급액과 투과액에 있는 벤젠과 사이클로헥산의 질량 분율이다.

결과 및 고찰

PU/PMMA 막의 합성. castor oil로 부터 PU 프리폴리머를 합성하고 조성을 달리하여 MMA/BPO/EGDMA혼합물과의 동시중합으로 합성된 PU/PMMA IPN과 블렌드막의 IR-스펙트라는 Fig. 1과 같다. PU 프리폴리머와 PMMA혼합물에 대한 IR 스펙트라의 경우 2250 cm^{-1} 에서 TDI말단의

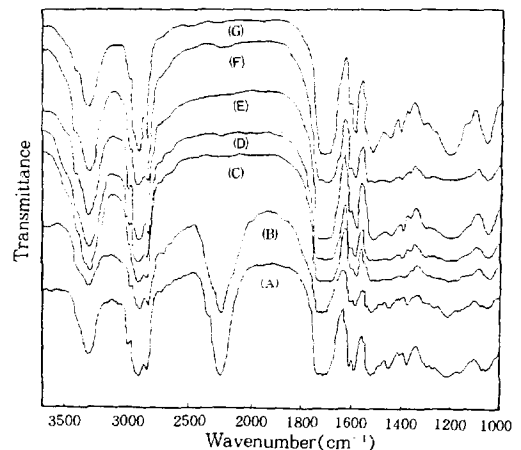


Fig. 1. IR spectra of synthesised PU-prepolymer, PU/PMMA mixture and PU/PMMA membranes: (A)PU-prepolymer, (B)PU/PMMA mixture, (C) B55(blend), (D)IPN91, (E)IPN73, (F)IPN55, and (G)IPN37.

이소시아네이트 흡수피이크를 확인할 수 있었다. PU 프리폴리머와 PMMA를 여러가지 조성비로 중합반응시켜 얻어진 IPN막들과 블렌드막의 IR 스펙트라에서는 NCO와 OH반응에 의해 생성되는 우레탄의 C=O 특성피이크를 1730 cm^{-1} 에서 카르보닐기 특성 피이크는 1690 cm^{-1} 에서 방향족 C=C 흡수 피이크를 1600 cm^{-1} 에서 확인하였다. 또한 프리폴리머의 NCO기와 TMP의 히드록시기 간의 가교결합으로 앞에서 볼 수 있었던 2250 cm^{-1} 에서의 NCO흡수피이크가 소멸되어 원하는 IPN구조의 막이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

PU/PMMA 막의 열적성질. 일반적으로 IPN에서 T_g 의 변화는 상용성을 알 수 있는 척도로서 상호침투가 거의 일어나지 않는 상용성이 낮은 IPN의 경우 조성 고분자들 각각의 T_g 를 나타내는 반면에 상용성이 좋아지는 정도에 따라 IPN의 T_g 는 각 조성물의 T_g 사이의 값으로 이동하거나 중간에 하나의 broad한 T_g 가 나타나게 된다.

Fig. 2는 합성한 PU/PMMA IPN막들과 블렌드막의 열적특성을 나타내는 DSC thermogram이다. 실험결과에서 알 수 있듯이 PU에 높은 T_g 를 갖는 PMMA의 rigid 구조를 도입함으로써 PMMA의 양이 증가함에 따라 T_g 는 증가하였으며 조성성분 각각의 T_g 보다는 안쪽으로 shift된 값을 나타내었다. 이는 PU와 PMMA 두개의 폴리머사이에 물리적으로 가교결합된 interpenetrating이 증가하기 때문이며, T_g 의 증가는 PU상이 연속상이었던 것이 PMMA의 함량이 증가함에 따라 PMMA상이 상대적으로 연속상이 되는 상전환이 일어남을 의미한다.¹⁷ IPN91(PU 90 wt%, PMMA 10 wt%)막과 IPN73(PU 70 wt%, PMMA 30 wt%)막에서는 아주 가까운 broad한 두개의 T_g 를 나타내어 좋은 상용성을 나타냄을 알 수 있다. 블렌드막의 경우 IPN막과 비교시 더욱 뚜렷한 2개의 T_g 를 나타내는 반면 같은 조성의 IPN막의 경우에는 좀 더 broad한 T_g 를 나타내므로 IPN구조의 특징인 상분리억제 효과에 의한 상용성의 증가를 알 수 있다.

PU/PMMA 막의 모폴로지. Fig. 3은 합성한

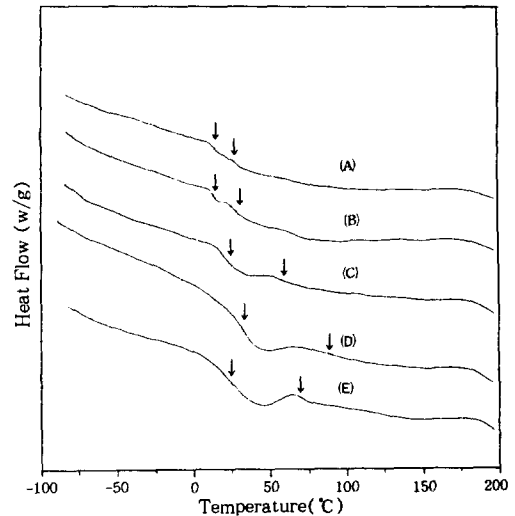


Fig. 2. DSC thermogram of synthesised PU/PMMA IPN and blend membranes: (A)IPN91, (B)IPN73, (C)IPN55, (D)IPN37, and (E)B55.

막의 SEM사진으로 모폴로지와 앞의 DSC실험결과를 확인할 수 있다. PMMA함량이 10에서 30까지의 경우 PU연속상에 submicrometer 크기의 PMMA domain들이 분산상으로 소량 분포하였다. PMMA함량이 70 wt%인 경우에는 DSC결과에서도 알 수 있듯이 상전환이 이루어져 PMMA연속상에 PU가 분산상으로 분포하고 있다. 블렌드의 경우에는 비상용성으로 이루어지는 많은 micrometer 크기의 domain들이 널리 분포하고있는 multiphase를 형성하여 IPN에 비하여 낮은 상용성을 나타낸다. 그러므로 같은 조성의 블렌드에 비하여 IPN이 상분리 억제 효과에 따른 좋은 상용성을 나타냄을 알 수 있다. 즉, 앞의 DSC와 SEM에 의한 실험결과는 일치하였으며 이로써 IPN의 상분리 억제 현상과 좋은 상용성을 나타내는 조성비가 존재함을 알 수 있다. 본 실험에서는 PMMA의 함량이 30 wt% 이하에서는 좋은 상용성을 나타내었으며, PMMA함량이 50 wt%와 70 wt% 사이에서 상전환이 일어남을 알 수 있다.

PU/PMMA 막의 팽윤도. 일반적으로 막분리시 막의 팽윤은 막의 선택도와 투과속도에 큰 영향을

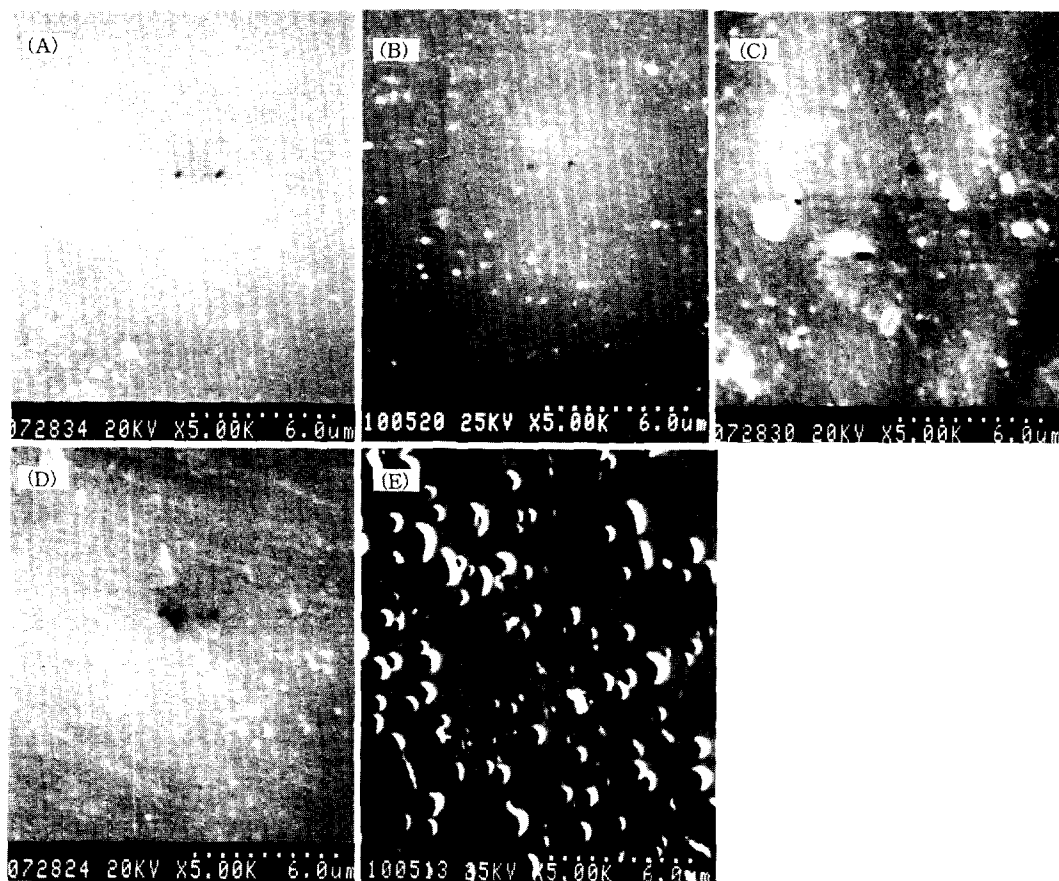


Fig. 3. Scanning electron micrographs of PU/PMMA IPN and blend membranes: (a) IPN91, (b) IPN73, (c) IPN55, (d) IPN37, and (e) B55.

미친다. 본 실험은 합성한 PU/PMMA IPN막이 여러가지 조성의 벤젠/사이클로헥산 용액에서 팽윤될 경우 막의 구성 성분과 팽윤도와의 관계를 알아보기 위하여 실시하였다.

Fig. 4는 PU/PMMA조성과 벤젠농도에 따른 팽윤거동을 나타낸 것이다. 막의 조성에 관계없이 고농도 벤젠에서 높은 팽윤거동을 나타내었으며 PMMA함량이 증가할수록 팽윤도는 증가하였다. 이는 앞의 모폴로지 변화에서도 알 수 있듯이 PMMA가 벤젠에 대하여 높은 용해도를 나타내기 때문에 PMMA함량 증가시 PMMA가 연속상을 이루므로 팽윤은 증가한다고 생각된다. 이와는 달

리 PU함량이 증가할 경우에는 벤젠에 대한 용해도가 낮은 PU가 연속상이 되므로 PMMA domain의 벤젠에 의한 가소화 효과를 감소시키기 때문에 낮은 팽윤을 나타낸다고 생각된다. 또한 모든 IPN구조가 블렌드에 비하여 고농도 벤젠에서 낮은 팽윤을 나타내었다. 이러한 팽윤억제 현상은 IPN 제조시 PU와 PMMA network사이에서 발생된 interlocking에 의한 물리적 가교가 증가하였기 때문으로¹⁵⁻¹⁸ 생각된다.

PU/PMMA 막의 투과증발분리실험. Figs. 5와 6은 합성한 IPN막을 이용한 투과증발 실험결과로 벤젠농도에 따른 각각 합성한 막들의 벤젠에

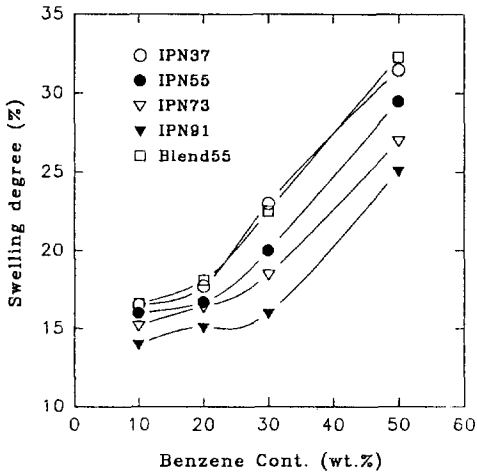


Fig. 4. Effect of feed composition on the swelling degree of the PU/PMMA IPN and blend membranes.

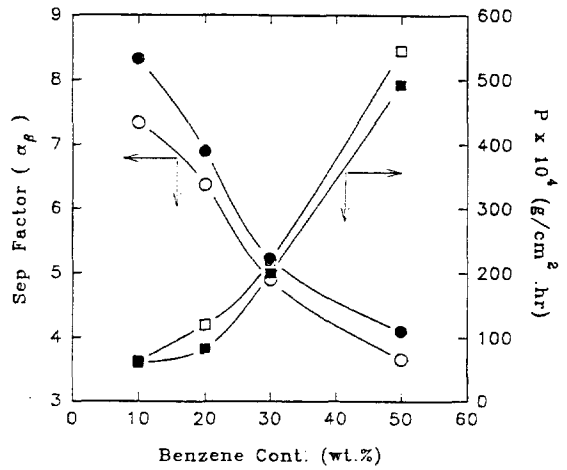


Fig. 6. Effect of feed composition on flux and separation factor of IPN73 and IPN91 membranes: (○, □ : IPN73, ●, ■ : IPN91).

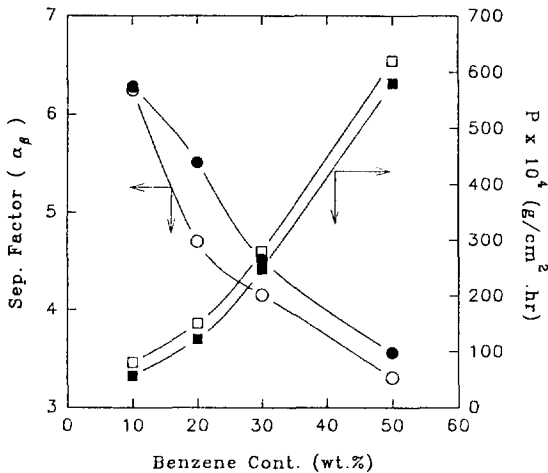


Fig. 5. Effect of feed composition on flux and separation factor of IPN37 and IPN55 membranes: (○, □ : IPN37, ●, ■ : IPN55).

대한 선택도와 투과속도를 나타낸 것이다. PMMA와 친화성이 좋은 공급액의 벤젠농도가 증가할수록 팽윤이 증가하므로 투과속도는 증가하고 선택도는 감소하는 등 모든 막이 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 7은 같은 조성의 IPN막과 블렌드막에 대한 투과증발분리 실험결과를 비교한 것이다. 투과속도와

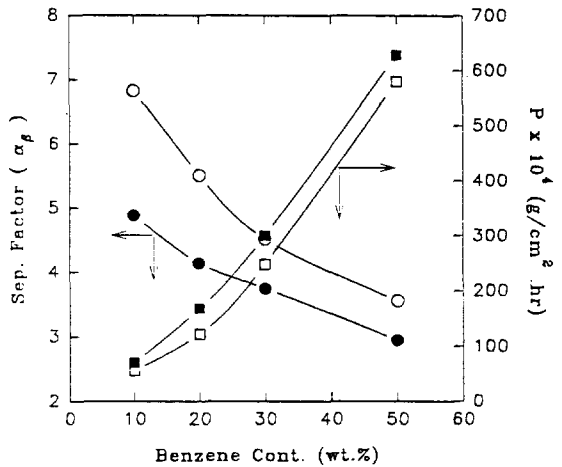


Fig. 7. Effect of feed composition on flux and separation factor of IPN55 and blend55 membranes: (○, □ : IPN55, ●, ■ : blend55).

분리계수의 관점에서 본 막의 성능이 블렌드막보다 IPN막의 경우 향상되었음을 알 수 있다.

Fig. 8은 선택도에 대한 것으로 모두 저농도 벤젠용액에서 높은 선택도를 나타내었으며 투과속도와는 반대로 PU함량이 증가할수록 높은 선택도를 나타내었다. 이는 투과증발의 물질투과가 물질의 선택적인 용해확산모델로 이루어짐으로 투과증발시

PMMA의 벤젠에 대한 친화성이 벤젠의 선택적 용해와 확산을 증가시켜 높은 투과속도를 나타내지만 많은 팽윤으로 선택도는 떨어지게 된다. 그러므로 PU의 벤젠에 대한 막의 가소화억제 효과에 의하여 PU함량이 증가할수록 막의 투과속도는 감소하고 선택도는 증가한다고 생각된다.

Fig. 9는 합성한 막들의 벤젠농도에 따른 투과속도를 나타낸 것으로 벤젠농도가 증가함에 따라 모두

투과속도는 증가하였다. 또한 PMMA의 함량이 증가할수록 높은 투과속도를 나타내었다. 이는 투과 증발이 물질의 선택적인 용해확산모델로 이루어지기 때문으로 팽윤이 최대인 경우 막 내부에서의 확산속도가 최대가 되어 높은 투과속도를 나타내었고 반대로 PU함량이 증가할수록 낮은 팽윤거동을 나타내어 투과속도는 감소하는 경향을 나타내는 등 팽윤거동과 유사한 경향을 나타낸다고 생각된다. 또한 좋은 혼화성을 보이는 IPN91과 IPN73이 높은 분리능을 나타내었으며, 앞의 모폴로지와 DSC 실험결과는 이러한 투과증발거동과 잘 일치함을 알 수 있다.

결론

Castor oil로부터 PU 프리폴리머를 합성하고 여러가지 조성의 PU/PMMA IPN막을 합성하여 열적성질, 모폴로지, 팽윤도, 및 벤젠/사이클로헥산 혼합용액의 투과증발분리 특성 등을 알아보았다.

DSC와 SEM 실험결과 IPN91과 IPN73이 좋은 상용성을 나타내었으며, 팽윤과 분리능도 우수하였다. 같은 조성의 경우에 블렌드는 IPN에 비하여 비상용성으로 많은 micrometer 크기의 domain이 분포하는 multiphase를 형성하므로 IPN의 상분리 억제에 의한 상용성의 향상효과를 얻을 수 있었다.

합성한 모든 막은 벤젠 농도가 증가할수록 팽윤도는 증가하였으며 블렌드에 비하여 IPN구조가 팽윤억제 현상을 나타내었다.

합성한 IPN막은 벤젠/사이클로헥산 혼합용액에서 막의 구성성분인 PMMA의 벤젠과 사이클로헥산에 대한 친화성의 차이로 인하여 벤젠을 선택적으로 투과하였으며 높은 투과속도를 나타내었다.

합성한 모든 IPN막은 고농도에서 보다는 저농도 벤젠 용액에서 상대적으로 높은 선택도를 나타내었으며, 블렌드막보다 좋은 분리능을 나타내었고, 성분고분자의 조성을 달리하여 합성한 IPN막은 PU함량이 증가함에 따라 투과속도는 감소하고 선택도는 증가하였다.

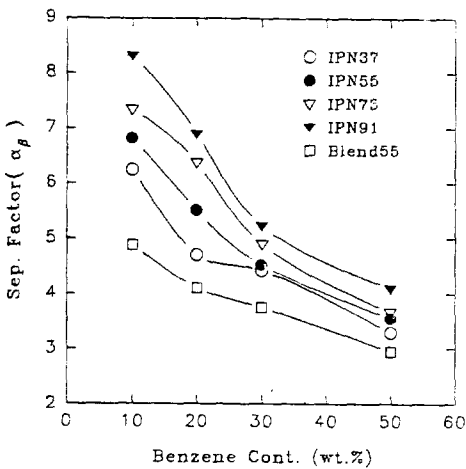


Fig. 8. Effect of feed composition on the separation factor through the PU/PMMA IPN and blend membranes.

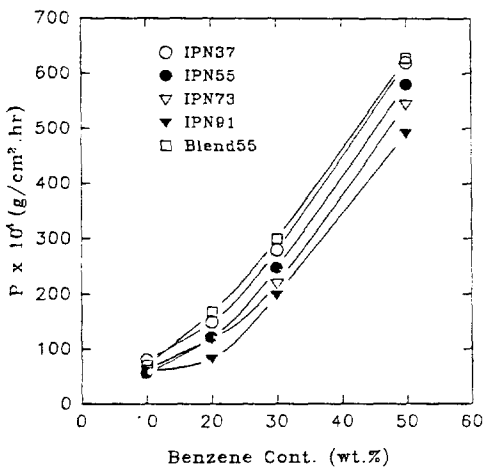


Fig. 9. Effect of feed composition on the flux through the PU/PMMA IPN and blend membranes.

합성한 IPN막은 방향족 탄화수소인 벤젠에 대하여 높은 선택도와 낮은 팽윤도를 나타내었으므로 이러한 PMMA의 특성과 투과증발의 특성을 이용하여 화학공업 전반에 걸쳐 발생하는 폐수로부터 알콜류의 분리와 유기 액체 혼합물의 분리 특히, 본 연구에서 행한 벤젠, cyclohexane과 같은 방향족과 지방족 탄화수소들의 혼합물이나 등비혼합물 및 공비혼합물의 분리에 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. R. Rautenbach and R. Albrecht, *J. Membr. Sci.*, **7**, 203 (1980).
2. P. Aptel, N. Challard, J. Neel, and J. Cuny, *J. Membr. Sci.*, **1**, 271 (1976).
3. R. C. Binning and F. E. James, *Pet. Refiner*, **37**, 214 (1958).
4. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1960).
5. B. K. Dutta and S. K. Sikdar, *AIChE J.*, **37**, 4 (1991).
6. W. Y. Chiang and C. M. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2005 (1991).
7. T. W. Park and H. D. Kim, *Polymer(Korea)*, **6**, 4 (1982).
8. M. I. Ostler and C. E. Rogers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1359 (1974).
9. T. Uragami, T. Morikawa, and H. Okuno, *Polymer*, **30**, 1117 (1989).
10. J. H. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 644 (1986).
11. M. Patel and B. Suthar, *J. Polym. Sci.*, **25**, 2251 (1987).
12. J. S. Jeon, M. S. Thesis, KAIST (1985).
13. E. J. Jeon, M. S. Thesis, KAIST (1987).
14. S. A. Chen and H. L. Ju, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1105 (1980).
15. H. L. Frisch, *British Polym. J.*, **17**(2), 149 (1985).
16. L. H. Spering, "Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials", Plenum, New York, 1981.
17. H. Frisch, K. C. Frisch, and H. Ghiradella, *J. Polym. Sci., Part A*, **29**, 1031 (1991).
18. P. Zhou, H. L. Frisch, and N. Sergeienko, *J. Polym. Sci., Part A*, **31**, 2481 (1993).