

폴리부타디엔의 수소화로 얻어진 폴리에틸렌의 가지도에 따른 특성과 영향

조 을 룡

금호석유화학 울산연구소

(1994년 7월 5일 접수)

Characterization and Effect on Branch Concentration of Polyethylene Obtained from Hydrogenation of Polybutadiene

Ur-Ryong Cho

Korea Kumho Petrochemical Co., Ltd., Ulsan R & D Center, Ulsan 680-180, Korea

(Received July 5, 1994)

요 약 : Vinyl unit의 함량이 각각 2%, 6%, 9%를 포함하고 있는 3종류의 polybutadiene을 수소화하여 3종류의 polyethylene(PE)을 얻었다. Polyethylene의 생성은 solid state NMR과 IR로 확인하였고, vinyl unit의 수소화에 의한 ethyl branch concentration에 따라 PE(2), PE(6), PE(9)이라 구분하였으며 polybutadiene의 vinyl unit로 부터 얻어진 ethyl branch의 수에 따른 특성을 조사하였다. Polyethylene의 α , β , γ -relaxation points는 PE(9) < PE(6) < PE(2)순으로 약간의 증가를 보였고, crystal lattice는 PE(2) < PE(6) < PE(9) 순으로 증가하였으며, 인장강도 시험에서 PE(9)은 strain hardening effect에 의해 가장 높은 breaking stress를 보여 주었다.

Abstract : Three kinds of polyethylenes(PE's) were obtained from hydrogenation of three polybutadienes which have vinyl unit of 2%, 6%, and 9%, respectively. Hydrogenation of polybutadiene was investigated by solid state NMR and IR. According to the differences of the ethyl branch concentration by hydrogenation of vinyl unit, they were identified as PE(2), PE(6), PE(9), and their characterizations were examined on effect of branch concentration given from vinyl unit of different polybutadienes. α , β , γ -Relaxation points of polyethylene increased in order of PE(9) < PE(6) < PE(2). Crystal lattices increased going from PE(2), PE(6), PE(9). In the tensile test, PE(9) showed the highest breaking stress due to the strain hardening effect.

Keywords : polyethylene, polybutadiene, hydrogenation, branch concentration.

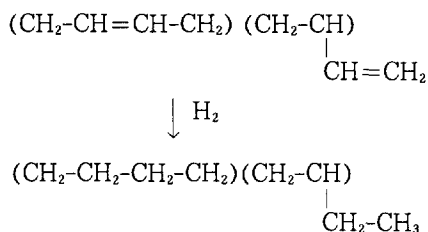
서 론

폴리에틸렌은 우리들의 일상생활에 널리 사용되는 플라스틱의 하나로써 내수성, 내약품성, 전기절전성 등이 우수하며 무독성이라 현재 플라스틱중에서 전세계적으로 생산량이 가장 많으며 여러방면에 사용되고 있다. 공업적인 폴리에틸렌 생산은 사

용하는 촉매에 따라 다르나 반응 압력이 5 atm에서 부터 7,000 atm까지 다양한 방법에 의해 제조되며 종류에 따라 가지(branch), 이중결합, 카르보닐기 등이 존재하며 그 비의 차이에 따라 물리적, 화학적 성질도 다르다. 즉 가지가 많을수록 결정성이 낮으며, 연화온도와 인장강도가 낮아지고, 분자량이 커짐에 따라 기계적 성질이 향상되며

연화온도가 높아진다.¹ 일반적으로 폴리에틸렌 제조에 있어서 back biting에 의한 short chain branch 생성, 연쇄이동에 의한 long chain branch가 형성되어 폴리에틸렌의 밀도와 결정성을 감소시킨다.

취급이 어려운 에틸렌 단량체를 사용하지 않고, 고압의 중합과정을 피하며, long chain branch가 없고, short chain branch만 소량 함유하는 폴리에틸렌을 얻기 위하여 폴리부타디엔과 같은 주사슬에 이중결합을 가지고 있는 폴리머의 수소화는 선형 폴리에틸렌을 얻기 위한 중요한 방법으로 이제까지 많은 연구가 되어 있다.^{2~12} 폴리부타디엔의 수소화에 의해 얻어진 폴리에틸렌은 사용된 폴리부타디엔의 vinyl unit에 의한 에틸 가지만 함유하고 있어서 다음에서 보는 것처럼 사슬 가지가 없는 거의 선형 폴리에틸렌을 얻을 수 있고 각종 연구에서 가지에 의한 영향을 무시할 수 있어 모델 폴리머로 사용될 수 있다.



본 연구는 3종의 각각 다른 vinyl unit 함량을 가지는 폴리부타디엔을 수소화하여 폴리에틸렌을 얻은 후 가지 농도에 따른 그 구조를 NMR, IR로 분석하고, GPC로 분자량을 측정하였으며, dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA)와 differential scanning calorimeter (DSC)로 열적 성질을 관찰하고, wide angle x-ray scattering(WAXS)으로 crystal lattice의 비교, Instron으로 stress-strain 거동을 비교하였다.

실 험

시약 및 기기. 본 실험에서 사용된 시약으로 파

라크실렌, 이소프로판올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 톨루엔, 디클로로벤젠은 Fisher사 제품을 사용하였으며 수분을 제거하기 위해 소량의 calcium hydride (Matheson Colman and Bell, 94%, 4~40 mesh)를 첨가하여 증류하여 사용하였고, p-toluenesulfonhydrazide (TSH)는 Aldrich사 제품을 정제하지 않고 사용하였다.

Solid state NMR은 Chemagnetic M2000S, 200 MHz, IR spectrometer는 Beckman FT-IR spectroscopy, 134800 Mod. FT2100, viscometer는 differential viscometer, model 100(Viscotek Co., Porter, Texas), GPC는 150-C gel permeation chromatographic unit(Waters Association), light scattering은 Chromatix KMX-6 low angle laser light scattering photometer, DSC는 DuPont 9900 thermal analyzer, WAXS은 Rigaku x-ray generator CN 40112 KI, tensile tester는 Instron tensile tester, model 1130을 사용하여 각각의 분석 및 물성 측정을 하였다.

폴리에틸렌을 얻기 위한 선구 물질인 폴리부타디엔은 특별히 합성하지 않고 제조회사에서 공급받거나 구입되었는데 그 공급업체와 상업적 이름, micro-composition은 Table 1과 같으며 폴리부타디엔의 조성은 공급처의 분석치와 Varian spectrometer NMR, Gemini-200을 사용하여 proton NMR의 피이크 면적비와 carbon-13 NMR의 피이크 intensity의 비율에 의해 계산된 실험치가 일치된 수치를 주었다.

수소화. 3종의 폴리부타디엔은 촉매로써 TSH를 사용하였고 사용량은 폴리부타디엔의 이중결합의 몰당 diimide 7:1의 비율로 첨가되었으며 촉매 투입 전에 정제된 파라크실렌 1L에 폴리부타디엔 10g을 넣어 상온에서 24시간 정도 교반하여 완전히 녹인 후 약 30분 동안 질소로 공기를 제거한 후 135℃까지 가열하였다. 용매인 파라크실렌은 반응 중 플라스크 밖으로 날아가지 않도록 reflux condenser를 달았으며 수소화는 6시간 동안 질소 기류하에서 수행되었으며 그후 수소화된 고분자용

Table 1. General Description and Compositional Ratios of Polybutadienes

Material	Supplier	Commercial name	Composition	
			supplier cis/trans/vinyl	experimental cis/trans/vinyl
cis-PBD	goodyear	Budene 1208	98/ < 1/ 2	97.2/ 0.5 / 2.3
trans-PBD	phillips	Trans-4	<1/ 94 / 6	0.8 / 93.0 / 6.2
cis, trans-PBD	scientific polymer products		36 / 55 / 9	37.1 / 53.9 / 9.0

액을 냉각시키지 않은 상태에서 찬 메탄올에 부어 고분자를 침전시켰고 얻어진 고분자를 정제된 메탄올로 수회 세척하였다. 생성된 고분자를 Soxhlet 추출기에 이소프로판올을 넣어 7일간 추출 성분을 제거하였고 3일간 진공하에서 건조하였다.

결과 및 고찰

폴리에틸렌 생성의 확인. 폴리부타디엔의 수소화에 의한 폴리에틸렌 생성은 IR, solid state NMR로 확인하였고, 관계되는 spectra는 Figs. 1~3에 있다. 편의상 수소화된 폴리부타디엔들(폴리에틸렌들)은 사용된 폴리부타디엔의 vinyl unit의 함량에 따라 PE(2)는 시스-폴리부타디엔(2% vinyl unit), PE(6)는 트란스-폴리부타디엔(6% vinyl unit), PE(9)는 시스, 트란스-폴리부타디엔(9% vinyl unit)으로 부터 각각 얻어진 것으로 구분하였다. 생성된 폴리에틸렌들은 적당한 용매를 찾을 수 없어 분말상으로 만들어 solid state NMR로 그 결과를 확인하였다. Fig. 1은 수소화된 폴리부타디엔의 solid state NMR spectra이며 KBr을 내부 표준으로 사용하여 상온에서 측정하였다. 3종류의 폴리에틸렌은 37.5 ppm 주위에 메틸렌기, $-(CH_2)_n-$,에 해당하는 예리한 피이크를 보여 주고 있으며 25.0 ppm과 17.0 ppm에서의 low intensity를 가지는 피이크들은 각각 side 에틸 가지에 의한 β -CH₂와 -CH₃에 의한 것으로 해석되어 질 수 있다. Spěvaček¹³의 short chain branch를 가진 폴리에틸렌의 연구에 의하면 다음의 구조에서 보는 바와 같이 α -CH₂와 -CH- 피이크는 폴리에틸렌의 주사

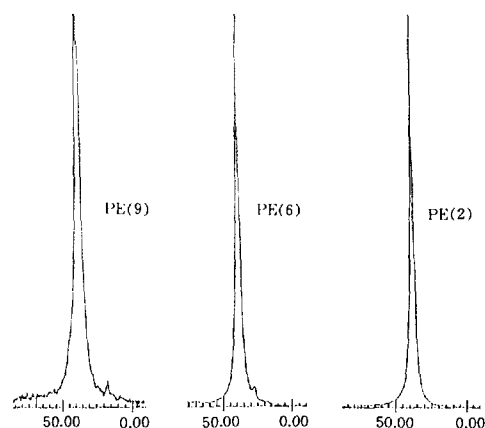
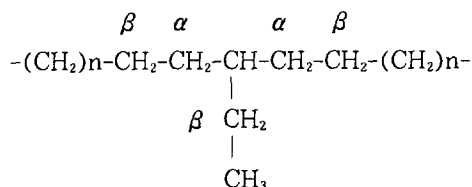


Fig. 1. Solid state NMR spectra for hydrogenated polybutadienes.

슬, $-(CH_2)_n-$, 피이크의 왼쪽에 약한 피이크를 만들고 β -CH₂ 피이크는 주사슬, $-(CH_2)_n-$, 피이크의 오른쪽에 나타난다. Fig. 1에서 명백한 것처럼, $-(CH_2)_n-$, 피이크의 오른쪽의 에틸 가지에 의한 피이크 수와 intensity는 PE(2) < PE(6) < PE(9) 순으로 증가한다. 즉 에틸 가지의 함량이 2%, 6%, 9%로 증가함에 따라 side β -CH₂ 피이크의 증가를 짐작할 수 있다. Figs. 2와 3의 폴리부타디엔과 폴리에틸렌의 IR spectra의 비교에서도 1,660cm⁻¹에서의 CH=CH의 C=C stretch와



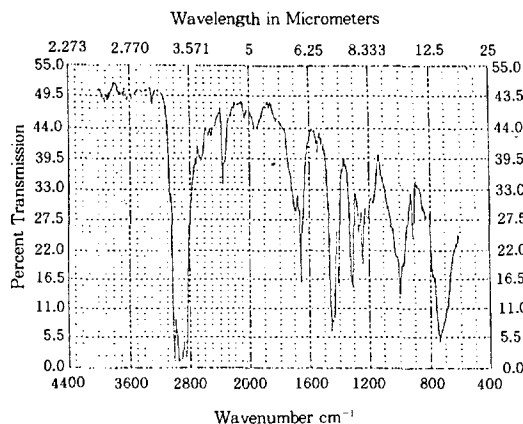


Fig. 2. Infrared spectroscopy of cis-polybutadiene.

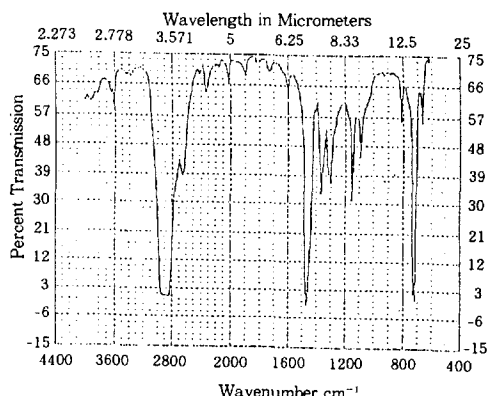


Fig. 3. Infrared spectroscopy of hydrogenated cis-polybutadiene.

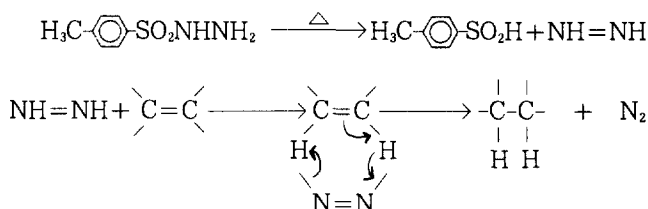


Fig. 4. Reaction mechanism for reduction of carbon-carbon double bonds with TSH.

1,640cm⁻¹의 -CH=CH₂의 C=C stretch 피크들이 수소화 후에 사라졌다. Olefinic polymer의 TSH 사용에 의한 일반적으로 받아 들여지고 있는 polydiene의 수소화 메카니즘은 Fig. 4와 같다.¹²

분자량 측정. 선구 고분자인 폴리부타디엔과 폴리에틸렌의 분자량이 GPC, light scattering, viscometry방법에 의해 결정되었다. 수평균분자량 (M_n)은 GPC를 사용하여 좁은 분자량 분포를 가진 폴리스티렌 표준에 의해 얻어졌고, 중량평균분자량 (M_w)은 Chromatix KMX-6 low angle laser light scattering photometer로 부터 측정되었다. 극한 점도, $[\eta]$ 는 Huggins와 Kraemer식으로 부터 계산되었고 트랜스-폴리부타디엔은 결정성을 가지고 있기 때문에 in-line differential viscometer(Viscotek)를 사용하여 $[\eta]$, α , K , M_v 값이 직접 구해졌다. Table 2에서 보는 바와 같이 GPC

를 사용하여 구해진 3종의 폴리부타디엔의 수평균 분자량은 150,000정도이고 다분산성은 2를 약간 상회하였다. 폴리에틸렌은 20,000~30,000정도이고, 다분산성은 2를 조금 넘어 선구 물질인 폴리에틸렌의 수소화 후에도 좁은 분자량 분포가 그대로 남아 있음을 알 수 있었다. 폴리에틸렌이 폴리부타디엔보다 분자량이 훨씬 줄어든 것은 수소화과정 동안의 chain scission이 일어난 것으로 해석될 수 있다. Firer⁷는 폴리이소프렌을 TSH로 수소화 후 심한 분해가 반응과정 동안 일어났다는 사실을 GPC로 확인했고 Rachapudy와 co-workers²도 TSH에 의한 수소화에서 해중합, chain scission등의 발생에 관한 보고를 했다.

폴리에틸렌의 열적성질. 폴리에틸렌은 대표적인 결정성 고분자로 사슬 가지 농도에 따른 녹는점, relaxation points를 DSC로 측정하고, 밀도는 den-

Table 2. Molecular Weights of the Different Polymers

Samples	CPC			LS (THF, 30°C) $M_w \times 10^5$	Viscometer (toluene, 30°C) [η](dL/g)	Viscotek (o - dichlorobenzene, 135°C) $M_v \times 10^5$
	THF, 30°C					
	$M_n \times 10^5$	$M_w \times 10^5$	M_w/M_n			
cis-PBD	1.43	3.44	2.41	4.00	2.86	
trans-PBD ¹	1.50	3.15	2.10		1.00	2.0
c,t-PBD	1.58	3.89	2.46	4.51	2.70	
PE(2) ²	0.22	0.51	2.32		1.63	0.51
PE(6) ³	0.27	0.54	2.00		1.72	0.54
PE(9) ⁴	0.34	0.77	2.26		2.14	0.77

¹, ², ³, ⁴ in o-dichlorobenzene at 135°C and $[\eta] M_v$ by viscotek ($\alpha=0.701$, $\log k=3.114$).

CPC, LS, Viscotek : error within $\pm 10\%$.

Viscometer : error within 15%.

Table 3. Thermal Properties of the Different Polyethylenes

Material		T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Density(g/cc)	Cryst. (g)		
					at 25°C	dsc ¹	d ²	
PE(9)	-99.9	-21.6	35.6	84.5	81.7	0.8899	27.9	27.2
PE(6)	-99.9	-20.9	35.6	112.7	118.5	0.9045	40.5	37.9
PE(2)	-96.8	-19.6	38.2	119.9	163.1	0.9241	55.7	51.7

¹ $\Delta H_f = 70 \text{ cal/g}$, the heat of fusion for perfect crystalline PE.

² $V_g = 1.170 \text{ cm}^3/\text{g}$, $V_c = 1.000 \text{ cm}^3/\text{g}$.

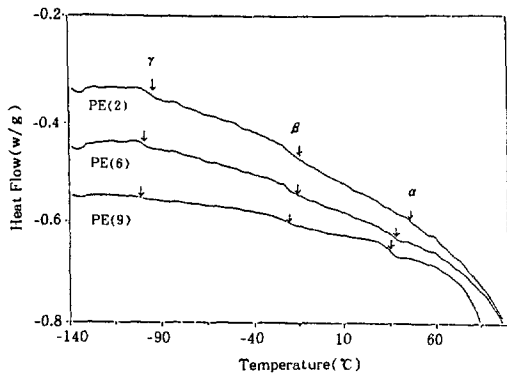


Fig. 5. α , β , γ Relaxations of three polyethylenes by DSC.

sity gradient column을 사용하여 물-이소프로판올 계에서 측정하였다. 밀도 측정에서는 폴리에틸렌을 135°C에서 프레스하여 5 mm × 5 mm × 1 mm의 chip을 만들어 사용하였다. Table 3에서 나타난 바와 같이 폴리에틸렌의 α , β , γ -transitions은 가지가 많음에 따라 조금씩 낮아지며 이러한 결과는 end group effect¹⁴로 설명되어질 수 있다. 고분자 사슬 말단은 사슬 내부의 segment보다 더 자유스럽

게 움직일 수 있으므로 사슬 말단은 자유부피를 만드는데 더 큰 기여를 한다. 결과로서 relaxation point는 PE(2) > PE(6) > PE(9)순으로 조금씩 차이가 있다. Fig. 5는 세 종류의 폴리에틸렌에 대한 DSC thermogram이며 relaxation points의 미세한 차이를 보여주고 있다. 밀도와 녹는점은 가지 농도가 적을수록 높다. 결국 합성된 폴리에틸렌의 에틸 가지는 chain packing을 방해하고 그 결과 결정성도 낮아지고 녹는점 및 밀도도 낮아진다. 선행 또는 가지 폴리에틸렌의 relaxation에 관한 연구는 Boyer¹⁵와 McCrum, Read 및 Williams¹⁶ 그리고 McKenna, Kajiyama, Macknight¹⁷ 등과 Mandelkern¹⁸에 의해 조사되어 왔다. Figs. 6~8은 세 종류의 폴리에틸렌에 대한 1 Hz의 낮은 frequency, 4°C/min 속도에서의 DMTA에 의한 spectra를 보여주고 있는데 loss maxima는 PE(9)의 경우 0~10°C, -40~-50°C, -90~-100°C에서 나타났으며 각각 α , β , γ -relaxations에 해당한다. PE(6)와 PE(2)의 경우는 결정성에 비례하여 α -relaxation point가 각각 20°C, 30°C 부근으로 이동

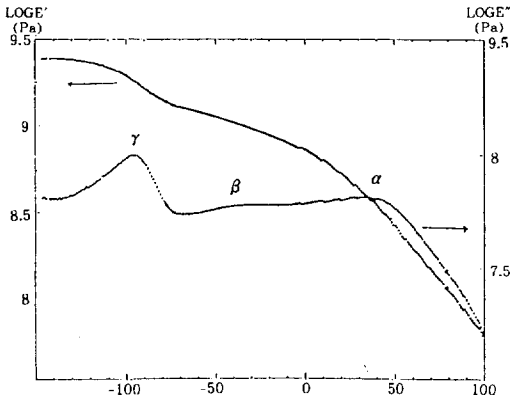


Fig. 6. DMTA spectra showing the various relaxations of PE (2).

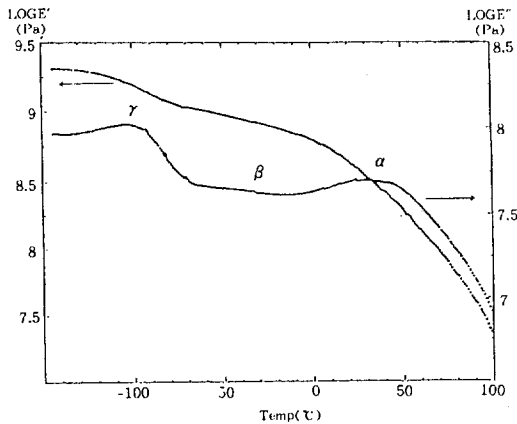


Fig. 7. DMTA spectra showing the various relaxations of PE (6).

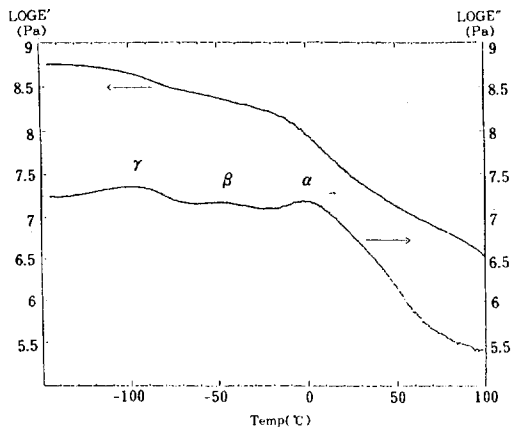


Fig. 8. DMTA spectra showing the various relaxations of PE (9).

함을 보여 주고 있다. α 와 γ -relaxations은 선형 폴리에틸렌의 모든 dynamic mechanical 연구에서 관찰되며 β -relaxation은 선형 폴리에틸렌에서는 없거나 잘 관찰되지 않는다. 대부분의 연구자들은 α -relaxation은 고분자의 결정 영역의 long chain segment로부터 발생하고, β -relaxation은 사슬 가지들에 의해 기인되는 것으로 보고하였다.¹⁹ γ -Relaxation은 고분자의 비결정성 구역에 있어서의 메틸렌 단위체의 움직임의 결과로서 발생하는 것으로 보고하였다.²⁰⁻²² 본 연구에서 PE(2), PE(6), PE(9) 중 가지 농도가 높은 PE(9)가 가장 선명한 β -relaxation 피크를 보여주었다.

폴리에틸렌의 결정 격자. Flory,²³ Mandelkern²⁴ 및 Wunderlich²⁵ 등은 폴리에틸렌의 가지 크기와 가지 농도에 대한 용융 거동을 조사했고, Wunderlich는 에틸아세테이트와 히드록실 side group이 폴리에틸렌의 용융 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 그들의 연구 결과 녹는점이 가지의 수 및 가지 크기에 의존한다는 것을 보여주고 있다. 일반적으로 녹는점의 하락은 acetate > hydroxyl > ethyl=propyl > methyl unit의 순으로 증가한다. 본 연구에서 PE(9), PE(6), PE(2) 시료의 결정구조가 WAXS를 사용하여 조사되었다. 실험에서 결정된 d-spacings 값을 orthorhombic 결정구조를 가지는 폴리에틸렌의 계산과 비교하여 Table 4에 나타내었다. Orthorhombic unit의 d-spacings(d_{hkl})의 계산은 다음의 식에 의해 계산하였다.

$$d_{hkl} = [(h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2)]^{-1/2} \dots\dots\dots(1)$$

식(1)에서 h, k, l 은 격자 평면의 각축에서의 intercept값의 역수인 Miller index이고, a, b, c 는 unit cell의 가로, 세로, 높이 값을 나타낸다. 3종류의 폴리에틸렌의 격자 공간의 변화는 가지의 수가 많을수록 증가하고 이는 결정속에 결함(defect)의 수를 증가시키는 결과를 가져온다. 결과적으로 side ethyl group의 증가는 unit cell을 확장시키고, 녹는점과 밀도의 감소를 가져옴을 알 수

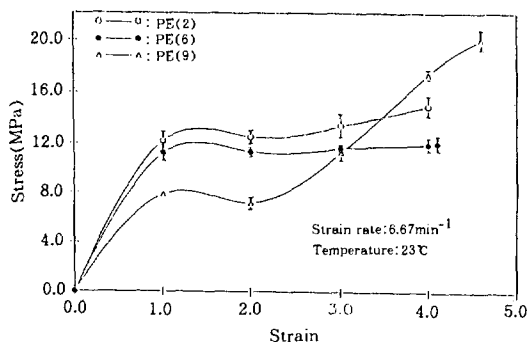


Fig. 9. Stress-strain curves for the three polyethylene samples of differing short chain branching.

있었다.

폴리에틸렌의 Stress-Strain 거동. 3가지 순수한 폴리에틸렌 단일중합체들의 stress-strain 거동이 Instron을 사용하여 10 cm/min의 cross-head speed로 인장변형을 관찰하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 yield stress는 폴리에틸렌의 결정성에 따라 증가하여 PE(2) > PE(6) > PE(9) 순으로 증가함을 보여 주었다. 반면, breaking stress는 PE(6) < PE(2) < PE(9) 순으로 증가한다. PE(2)와 PE(6)는 그들의 높은 결정성 때문에 다소 brittle하다. 그러나 PE(9)는 낮은 결정성에 의하여 ductile하고 tough한 성질을 가지고 있다. 결과적으로 PE(9)는 strain 증가에 의한 strain hardening effect에 의해 PE(2), PE(6)보다 더 큰 breaking stress를 나타내었다. 결정성 고분자들의 변형 메커니즘은 실험적으로, 이론적으로 광범위하게 연구되어 왔으며 많은 데이터들이 Perkins와 Porter,²⁶ Bowden과 Young,²⁷ Samuels²⁸ 등에 의해 보고 되어져 왔다.

현상학적으로 PE(9)는 PE(2)나 PE(6)보다 더 많은 에틸 가지를 가짐으로 입체장애에 의해 chain packing이 충밀하지 못하고 결정성이 낮으며 더 많은 비결정성 영역의 loose chain과 더 적은 taut chain을 가지고 있다. 결정성 폴리에틸렌에 stress가 가해지면 항복점에서 대부분의 taut chain이 파괴되며 항복점후 PE(9)에 남아있는 loose chain이 force direction방향으로 배향한다. 즉, strain induced crystallization에 의한 strain hardening이

Table 4. Crystal Lattice of the Different Polyethylenes

Orthorhombic unit cell	a=7.360, b=4.920, c=2.534 $\alpha=90.00, \beta=90.00, \gamma=90.00$			
Miller Indices	Spacings(Å)			
(h, k, l)	Calc. Values	PE(2)	PE(6)	PE(9)
(0, 2, 0)	2.460	2.495	2.497	2.500
(1, 1, 0)	4.090	4.145	4.200	4.274
(2, 0, 0)	3.680	3.752	3.801	3.850

일어나고 fracture가 일어날 때까지 stress는 증가한다. PE(2)와 PE(6)의 비교에 있어서는 PE(6)가 PE(2)보다 낮은 yield stress 및 breaking stress를 보여 주며 strain 값이 PE(2) 보다 조금 큼을 알 수 있다. 이는 PE(6)가 비슷한 strain에서 strain hardening effect를 가지지 않는다는 것을 나타낸다. 이러한 결과들은 폴리부타디엔의 수소화로 부터 얻어진 폴리에틸렌은 strain hardening effect를 보여 주는 PE(9)와 PE(6) 사이의 결정성에 있어서의 critical region을 가지고 있다는 것을 추정할 수 있다. Fig. 9에 의하면 세종류의 폴리에틸렌의 fracture가 일어날 때까지의 stress는 PE(2) 4.0 MPa, PE(6) 4.1 MPa, PE(9) 4.6 MPa이다.

결론

본 연구에서는 각기 다른 vinyl unit 함량을 가진 폴리부타디엔의 수소화에 의해 폴리에틸렌을 얻었고, IR, solid state NMR로 수소화를 확인하였으며, 반응 중 chain scission의 발생으로 분자량은 선구 폴리부타디엔보다 훨씬 줄어 들었음을 알았다. 가지 농도에 따른 폴리에틸렌들의 열적 성질, 격자 구조, stress-strain 거동 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가지(에틸 가지) 농도가 많을수록 end group effect에 의해 α, β, γ -relaxation points가 낮았으며 packing density의 저하로 결정성과 녹는점이 낮았다.

2. 결정 격자의 경우 Miller Indices의 plane (0,

2, 0), (1, 1, 0), (2, 0, 0)을 orthorhombic 폴리에틸렌의 계산된 값과 비교 하였을 때 합성된 폴리에틸렌은 계산치보다 컸으며 그 순서는 PE(9) > PE(6) > PE(2)순 이었는데 이러한 현상은 에틸 가지의 결정 격자 속으로의 인입에 의한 unit cell의 확장을 의미하며 이러한 확장은 녹는점과 밀도의 감소를 보여 주었다.

3. Stress-strain 거동에 있어서의 yield stress는 가지 농도 감소 (즉, 결정성 증가)에 따라 PE(2) > PE(6) > PE(9)순으로 증가하나 breaking stress와 strain은 strain hardening effect에 의해 PE(9)가 PE(6)나 PE(2)보다 높은 값을 보여 주었다.

참 고 문 헌

- 정기현, "플라스틱 이론과 실제", p.132, 보진제 1975.
- H. Rachapudy, G. G. Smith, V. R. Raju, and W. W. Graessly, *J. Polym. Sci.*, **17**, 1211 (1979).
- H. House, "Modern Synthetic Reactions", p.248. W. A. Bengamin, Inc., Menlo Park, CA, 1972.
- H. Harwood, D. B. Russell, J. A. Verthe, and J. Zymonas, *Makromol. Chem.*, **163**, 1, (1972).
- L. Mango and R. W. Lenz, *Makromol. Chem.*, **163**, 13 (1973).
- K. Sanui, W. J. Macknight, and R. W. Lenz, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 427 (1973).
- E. Firer, Ph. D. Dissertation, Univ. of Akron (1973).
- W. Ast, C. Zatt, and R. Kerber, *Makromol. Chem.*, **180**, 315 (1979).
- T. Nang, Y. Katabe, and Y. Minouro, *Polymer*, **17**, 117 (1976).
- H. Chen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **15**, 271 (1979).
- Y. Shahab and R. A. Basheer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 910 (1979).
- R. Kozulla, Private Communication, Univ. of Akron (1988).
- J. Spěváček, *Polymer*, **19**, 1149 (1978).
- J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Ed. by, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol. 7, p. 543, Wiley-interscience, 1988.
- R. F. Boyer, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1303 (1963).
- N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "An Elastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids", p. 355, John Wiley & Sons, Inc., N. Y., 1965.
- L. W. Mckenna, T. Kajiyama, and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **2**, 53 (1969).
- F. C. Stehling and L. Mandelkern, *Macromolecules*, **2**, 242 (1970).
- D. E. Kline, J. A. Sauer, and A. E. Woodward, *J. Polym. Sci.*, **22**, 456 (1959).
- R. F. Boyer, *Address to the Southeastern Texas American Chemical Society Polymer Group, Houston, Texas, Feb.*, 16 (1966).
- V. L. Bohn, *Kolloid Z.*, **194**, 10 (1964).
- T. F. Schatzki, *Preprints of Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **6**, 646 (1965).
- M. Richardson, P. J. Flory, and J. B. Jackson, *Polymer*, **4**, 221 (1963).
- C. Baker and L. Mandelkern, *Polymer*, **7**, 7 (1966).
- D. Bodoly and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **A2**, 25 (1966).
- W. G. Perkins and R. S. Porter, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2355 (1977).
- P. B. Bowden and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **9**, 2034 (1974).
- R. J. Samuels, *J. Macromol. Sci-phys.*, **B**, **4**, 701 (1970).