

Poly(ethylene naphthalate)/Polycaprolactone 블렌드의 생분해성 고찰

한규일 · 강호종[†]

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과

(1998년 1월 22일 접수)

Microbial Degradation of Poly(ethylene naphthalate)/Polycaprolactone Blends

Kyuil Han and Ho-Jong Kang[†]

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook University, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : hjkang@ns.dankook.ac.kr

(Received January 22, 1998)

요약: 반응 용융가공에 의해 제조된 PEN/PCL 블렌드의 생분해성을 enzyme에 의한 hydrolysis에 의하여 발현되는 수용성 유기 탄소 농도 (TOC)를 측정함으로써 고찰하여 보았다. 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않은 PEN/PCL 블렌드의 경우, 블렌드 내에 존재하는 PCL만의 생분해가 발현되며 순수 PCL의 생분해성과 비교하면 생분해성이 없는 PEN과의 블렌딩으로 인하여 PCL의 생분해성이 현저히 감소함을 알 수 있었다. 반응 열처리에 의하여 상호에스테르 교환반응이 발현된 PEN/PCL 블렌드의 경우, 상호에스테르 교환반응에 의하여 생성된 PEN/PCL 공중합체의 함량 증가에 따라 PEN의 생분해를 유발시키며 이로 인하여 블렌드의 생분해성이 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 상호에스테르 교환반응에 밀접한 영향을 미치는 PCL의 함량, 반응 열처리 조건 그리고 상호에스테르 교환반응 촉매 유무 등과 PEN/PCL 블렌드의 생분해성은 밀접한 관계를 갖음을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: The microbial degradability of PEN/PCL blends was studied by the determination of the water-soluble total organic carbon (TOC) concentration after hydrolysis. The microbial degradability of PCL decreased due to the blending of non-biodegradable PEN in PEN/PCL blends without transesterification. In case of blends with transesterification between PEN and PCL, the improvement of biodegradability was observed because of the formation of PEN/PCL copolymers which cause the biodegradation of PEN. It could be known that the factors which controlled the transesterification level such as PCL content, annealing conditions and catalysts are strongly related to the biodegradability of PEN/PCL blends.

Keywords: poly(ethylene naphthalate), poly(ϵ -caprolactone), blends, transesterification, total organic carbon, biodegradability.

서 론

Polycaprolactone (PCL)은 polyhydroxy butyrate, polylactide, polyglycolide와 함께 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르로 널리 알려져 있다. 이중 PCL은 다른 생분해성 지방족 폴리에스테르와 달리 경제적이고 가공특성이 우수한 장점을 갖고 있어 생

분해성 고분자로서^{1,2} 그 사용영역이 넓어지고 있다. 하지만 PCL은 그 구조상 내열특성 및 기계적 특성이 일반 고분자에 비하여 현저히 떨어지는 단점을 갖는다. 이를 해결하기 위하여 최근 들어 PCL을 이용하여 생분해성과 우수한 물성을 동시에 갖는 생분해성 고분자의 제조를 위하여 반응 용융 블렌딩과 공중합에 의한 새로운 생분해성 고분자에 대한 연구가³⁻¹⁰

활발하다.

PCL과 폴리에스테르와의 용융 블렌딩시 이들의 주쇄에 포함되어 있는 에스테르기의 상호 가알코올 분해, acidolysis 혹은 직접적인 에스테르 교환에 의하여 발현되는 상호에스테르 교환반응¹¹⁻¹⁴ 필연적으로 발현하게 된다. 이러한 상호에스테르 교환반응은 공중합체 형성을 유발하며 이들은 블렌드 상용성 증가, 열적특성 변화, 투명도 변화 그리고 결정화도 감소 등, 블렌드 물성에 많은 영향을 주며 아울러 공중합체에 포함되어 있는 caprolactone에 의하여 PEN의 주쇄의 분해를 유발시켜 생분해성이 아닌 생분해성 블렌드를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 최근 들어 우수한 열적특성 및 기계적인 특성으로 인하여 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 대신하여 필름소재 및 자기기록용 매체에 많이 사용되고 있는 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN)에 생분해성을 부과하기 위하여 생분해성 폴리에스테르인 PCL을 반응 용융 블렌딩하여 이때 발현하는 상호에스테르 교환반응이 이들의 생분해성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

재료 및 블렌딩. 본 연구에서 사용된 PCL은 분자량이 35000인 Union Carbide사의 PCL-700을 사용하였으며 PEN은 Teijin사로부터 공급받아 사용하였다. 또한 현재 가장 많이 사용되고 있는 폴리에스테르인 PET의 PCL과의 블렌딩시 발현하는 생분해성을 PEN/PCL 블렌드와 비교하기 위하여 SKC의 필름용 PET를 사용하였다. PEN 및 PET와 PCL은 sigma blade를 갖는 Brabender사 internal mixer를 사용하여 블렌딩하였고 우선적으로 상호에스테르 교환반응이 없는 블렌드를 제조하기 위하여 블렌딩시 발현하는 상호에스테르 교환반응의 최소화를 목적으로 블렌딩 조건은 270 °C에서 5분동안으로 하였으며 이때 조성비[PEN/PCL]는 무게 비로 90/10, 80/20, 70/30, 50/50으로 하였다. 이중 80/20, 50/50 블렌드는 PEN과 PCL 사이의 상호에스테르 교환반응을 유발시키기 위하여 300~350 °C에서 최고 30분까지, 분해를 최소화하기 위하여 질소 기류 하에 열처리하여 상호에스테르 교환반응이 발현된 PEN/

PCL 블렌드를 제조하였다. 상호에스테르 교환반응을 증가시키기 위하여 80/20 블렌드의 경우 Aldrich사의 Zn acetate와 Sb₂O₃를 무게 비로 최고 3%까지 첨가로 사용하여 블렌드를 제조하였다.

상호에스테르 교환반응 정도 고찰. 상호에스테르 교환반응 정도를 측정하기 위하여 200 MHz의 Varian (model Gemini 200) 및 Bruker (model AC200) proton n. m. r.을 사용하였다. n. m. r.시료의 준비와 얻어진 n. m. r. spectra를 이용한 상호에스테르 교환반응 정도의 계산은 PEN/PCL 블렌드의 열적특성에 관한 본 연구실의 연구논문과⁸ 같은 방법에 의하여 수행하였다.

생분해도 고찰. 얻어진 블렌드 시료는 독일 Boehringer Mannheim GmbH 사의 Rhizopus arrhizus lipases를 사용하여 hydrolysis시켜 이때 발생하는 water-soluble total organic carbon (TOC) 농도를 Shimadzu TOC-5000 analyzer를 사용하여 측정하였다. 이를 위하여 우선 얻어진 PEN/PCL 블렌드 500 mg을 C₂H₅F₃O₂/CHCl₃ (1/2) 혼합용매에 녹여 cast film을 만든 후 이중 300 mg의 필름, 18.4 μL의 Rhizopus arrhizus lipases, 1 mL 일본 제일공업제약의 surfactant Plurafac A210G 그리고 10 mL의 buffer solution을 사용하여 reaction mixture를 제조하였다. 제조된 reaction mixture는 37 °C rotary shaker에서 100 rpm으로 16시간동안 incubation하여 hydrolysis시킨 후 이를 여과 후 250 μL의 여과된 mixture를 TOC analyser에 주입하여 TOC를 측정하였다. 이때 incubation 시간은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 incubation시간이 증가하여도 더 이상 TOC 농도가 증가하지 않는 16시간을 설정하여 실험에 사용하였다.

이와 함께 여과 후 걸러진 생분해가 발현된 PEN/PCL 필름은 Jeol사의 scanning electron microscope를 사용하여 3500배로 필름의 표면을 관찰하여 생분해 정도를 관찰하였다.

결과 및 고찰

효소에 의한 PEN/PCL 블렌드의 생분해 메커니즘은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째 상호에스테르 교환반응이 발현하지 않은 PEN/PCL 블렌드 경

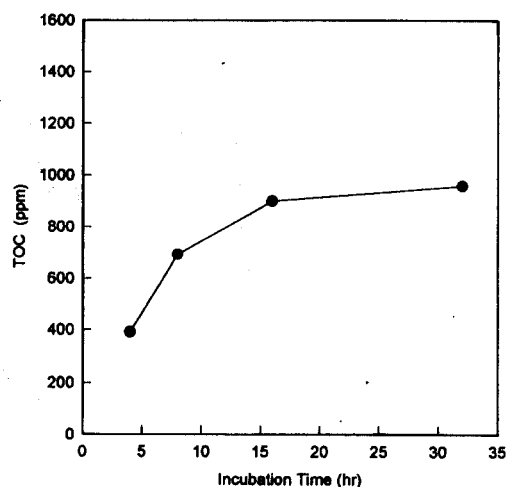


Figure 1. Effect of the incubation time on biodegradability of PEN/PCL blend film (80/20).

우, 블렌드의 개략적인 모폴로지 그림인 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 PEN 매트릭스상에 포함되어 있는 PCL 주쇄, 즉 상호에스테르 교환반응이 발현되지 않는 PCL의 분해가 블렌드의 생분해를 주도하는 메카니즘을 생각할 수 있다. 이 경우 PEN은 전혀 분해되지 않음에 따라 이러한 블렌드의 분해 메카니즘은 생분해라기 보다는 생분괴로 정의함이 옳다. 두 번째 고려할 수 있는 PEN/PCL 블렌드 생분해 메카니즘은 상호에스테르 교환반응이 발현한 블렌드의 경우, 위의 메카니즘과 함께 PEN과 PCL의 상호에스테르 교환반응에 의하여 발현된 공중합체의 분해를 들 수 있다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 PEN의 주쇄에 이들 공중합체가 연결되어 있으므로 효소가 공중합체의 카프로락톤 부분을 분해시켜 PEN의 주쇄가 끊어져 PCL 및 PEN 모두 분해가 되는 생분해를 유발시킨다. 즉 진정한 의미의 PEN/PCL 블렌드의 생분해는 이 두 번째 분해 메카니즘이라 할 수 있다.

Fig. 3은 PEN/PCL 블렌드의 생분해 전과 생분해 후의 필름표면의 SEM사진을 보여 주고 있다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 블렌딩에 의하여 PEN을 매트릭스 도메인으로 하고 PCL을 co-domain으로 하는 모폴로지가 형성됨을 알 수 있다. 반응 열처리를 하지 않아 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않은 필름은 Fig. 3(b)로부터 알 수 있듯이 효소에 의한 hydrolysis에 의하여 존재 하던 PCL의 co-do-

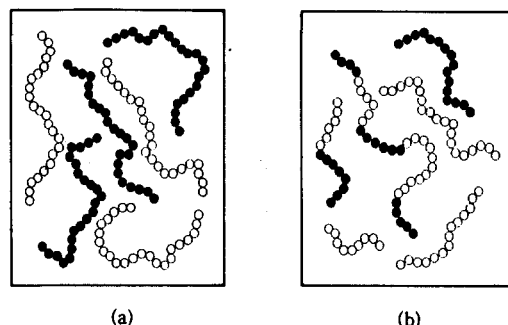
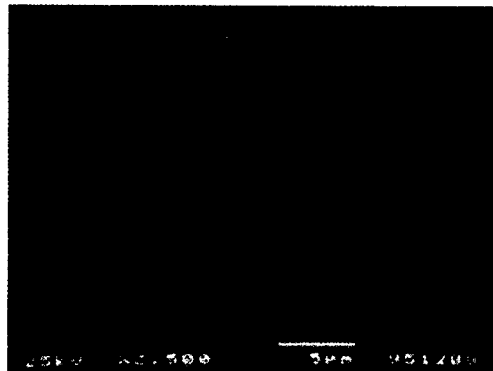


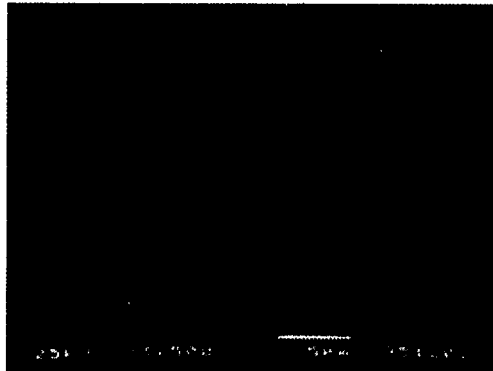
Figure 2. Schematic drawing of PEN/PCL blend morphology. Open circle indicate the PEN monomer and close circle indicated PCL monomer. (a) without transesterification and (b) with transesterification.

main이 없어짐으로 보아 PCL만의 분해가 일어남을 확인할 수 있다. 즉 위에서 언급한 첫 번째 분해 메카니즘이 발현함을 알 수 있다. 열처리에 의하여 상호에스테르 교환반응이 일어난 PEN/PCL 블렌드는 Fig. 3(c)에서 보는 바와 같이 필름 표면이 보다 거칠어지는 것으로 보아 PEN의 분해가 동시에 일어나는 두 번째 언급한 메카니즘에 의하여 생분해가 진행되어지고 있음을 알 수 있다.

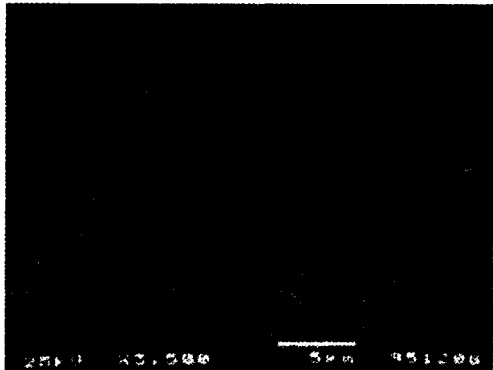
Fig. 4에 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않은 PEN/PCL 블렌드의 PCL함량에 따른 생분해정도를 TOC 농도로 나타내었다. 보는 바와 같이 순수 PCL의 경우에는 TOC 농도가 5400 ppm정도인 것에 반하여 50/50 블렌드의 경우에는 TOC 농도가 1100 ppm정도로 감소됨을 알 수 있다. 이 블렌드에 실제 포함되어 있는 PCL은 순수 PCL의 무게 비로 50%정도이나 얻어진 TOC 농도는 20%이하로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 또한 PCL의 함량을 더 줄일 경우 TOC 농도는 다소 감소하나 PCL함량 비의 감소만큼 감소하지 않음을 알 수 있다. 즉 non-biodegradable 고분자인 PEN과의 블렌딩이 PCL 자체의 분해능을 낮추는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 효소가 블렌드 필름의 표면에 PCL co-domain을 우선적으로 분해시키고 필름 속으로 투과되지 못하여 필름내부의 PCL을 분해시키지 못함에 기인한다. 즉 용융 블렌딩에 의하여 PCL이 PEN 매트릭스로 분산되기 때문에 효소가 PCL에 접촉할 수 있는 면적이 줄어들기 때문으로 생각된다.



(a)



(b)



(c)

Figure 3. SEM photographs for PEN/PCL (80/20) blend films. (a) PEN/PCL(80/20) blend film before hydrolysis, (b) hydrolyzed PEN/PCL(80/20) blend film without transesterification and (c) hydrolyzed PEN/PCL (80/20) blend film with transesterification.

본 연구진의 연구결과에^{8,15} 의하면 PEN/PCL 블렌드는 반응 열처리에 의하여 상호에스테르 교환반응

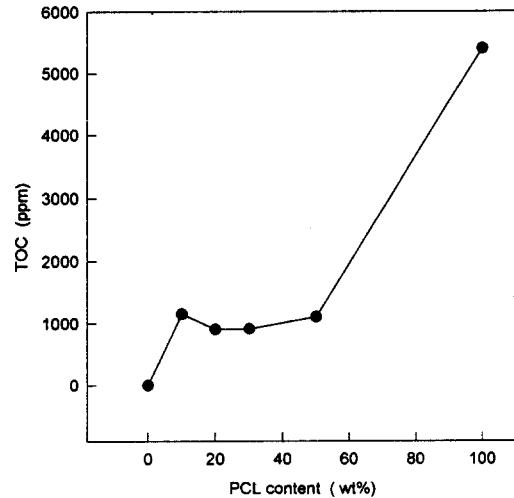


Figure 4. Effects of PCL content on degradability of PEN/PCL blends without transesterification.

이 일어나며 PCL의 함량이 많을수록, 열처리의 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길수록 그리고 촉매를 사용할수록 상호에스테르 교환반응이 잘 발현됨을 확인하였다. 따라서 Fig. 5에 PCL의 함량, 열처리 온도, 열처리 시간에 따른 생분해능의 변화를 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 블렌드의 PCL 함량이 높을수록 생분해능이 증가함을 알 수 있다. 특히 이러한 PCL의 함량의 증가는 전보에서⁸ 발표한 바와 같이 열처리 시간이 증가할수록 상호에스테르 교환반응을 증가시키고 따라서 PEN의 주쇄의 분해를 유발시켜 TOC 농도의 증가를 초래한다. 즉 블렌드를 열처리를 하지 않은 경우 위에서 언급한 첫 번째 생분해 메카니즘만 발현하나 블렌드를 열처리했을 경우 두 번째 분해 메카니즘에 즉 PEN/PCL 공중합체에 의한 생분해에 의하여 생분해능이 증가됨을 알 수 있다. 하지만 PEN/PCL 블렌드 필름 내부에 포함되어 있는 생분해되지 않은 PCL과 상호에스테르 교환반응 정도가 최고 30% 정도에⁸ 불과하여 PEN이 완전히 분해되지 못함에 따라 블렌드에 포함되어 있는 PCL의 무게 비에 비례되는 생분해능을 갖지 못함을 알 수 있다.

Fig. 5(a)에 PET/PCL (80/20)의 생분해능도 함께 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 같은 상호에스테르 교환반응이 일어나지 않은 블렌드의 경우,

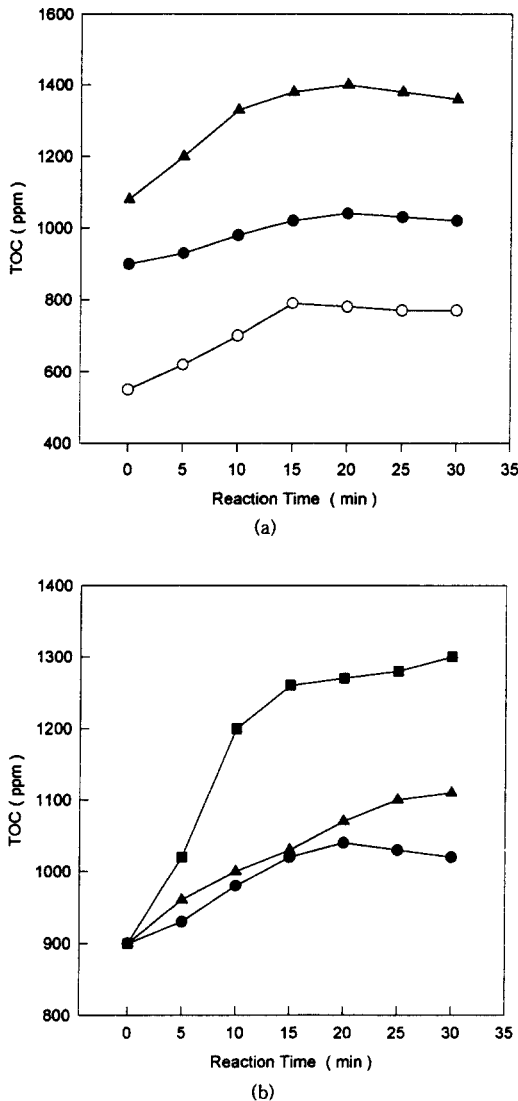


Figure 5. The relationship between transesterification conditions and bio-degradability of PEN/PCL blends. (a) Effect of PCL contents in blends: (●) PEN/PCL (80/20); (▲) PEN/PCL (50/50); (○) PET/PCL (80/20), (b) Effect of annealing temperature for PEN/PCL (80/20): (●) 300 °C; (■) 330 °C; (▲) 350 °C.

즉 열처리를 하지 않은 경우 같은 조성비의 PEN/PCL에 비하여 월등히 낮은 생분해능을 보임을 알 수 있다. 이는 PET가 PEN에 비하여 구조적으로 유연하여 상용성이 우수하여 PCL이 PET에 골고루 블렌

드되어 효소와 접촉할 수 있는 면적이 상대적으로 작음에 기인하는 것으로 유추된다. 이와는 달리 상호에스테르 교환반응이 발현한 경우에는 본 연구진의 연구결과에서⁸ 언급된 바와 같이 유연한 구조에 의하여 상대적으로 높은 상호에스테르 교환반응을 얻을 수 있으므로 열처리 시간이 증가할수록 증가되는 생분해능, 즉 발현된 PET/PCL 공중합체에 의한 PET의 분해에 기인되는 생분해능은 PEN/PCL 블렌드에 비하여 급격히 증가함을 알 수 있다. 하지만 전체적인 생분해능은 PEN/PCL 블렌드에 비하여 떨어짐에 따라 이들 블렌드의 주된 생분해 메커니즘은 효소가 분해하기 쉬운 즉 블렌드 필름 표면의 PCL 입자의 생분해에 더 의존함을 알 수 있다.

Fig. 5(b)는 열처리 온도에 따른 PEN/PCL 블렌드의 생분해능의 변화를 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 상호에스테르 교환반응이 증가하여 생분해능이 증가함을 알 수 있다. 하지만 350 °C의 경우에는 330 °C의 경우보다 상호에스테르 교환반응 정도는 높으나 생분해능이 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 이는 높은 온도에서의 PCL의 열분해에 따라 PEN/PCL 블렌드에 포함되어 있는 PCL의 주쇄가 이미 분해되어 효소에 의한 분해효과가 상대적으로 적음에 기인한다. Fig. 6에 PEN/PCL 블렌드의 상호에스테르 교환반응 정도와 이들의 생분해능과의 상관 관계를 나타내었다. 앞에서 언급한 바와 같이 생분해능은 상호에스테르 교환반응과 선형적인 관계를 갖고 있으며 상대적으로 높은 온도의 열처리되는 PCL의 열분해에 의하여 상호에스테르 교환반응이 생분해에 미치는 영향을 둔화시킴을 알 수 있다.

Fig. 7은 상호에스테르 교환반응의 촉매로 사용된 Zn acetate와 Sb_2O_3 가 PEN/PCL 블렌드의 생분해능에 미치는 영향을 나타내었다. Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이 열처리를 하지 않은 블렌드는 두 촉매를 넣으면 모두 생분해도가 감소함을 보인다. 이는 이들 촉매가 상호에스테르 교환반응을 증가시키는 동시에 열분해를 촉진시키는 역할을 하여 블렌딩시 상대적으로 열적 특성이 떨어지는 PCL을 분해시키기 때문에 효소에 의한 PCL의 생분해 정도가 줄어든 것을 알 수 있다. 특히 Zn acetate의 경우 이러한 열분해에 대한 영향이 심함을 알 수 있다. 본 연구진의 연구결과에서¹⁵ 알 수 있듯이 Zn acetate를 첨가하면 열처

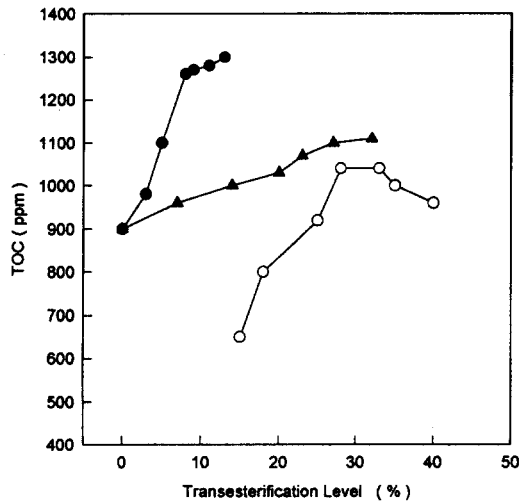
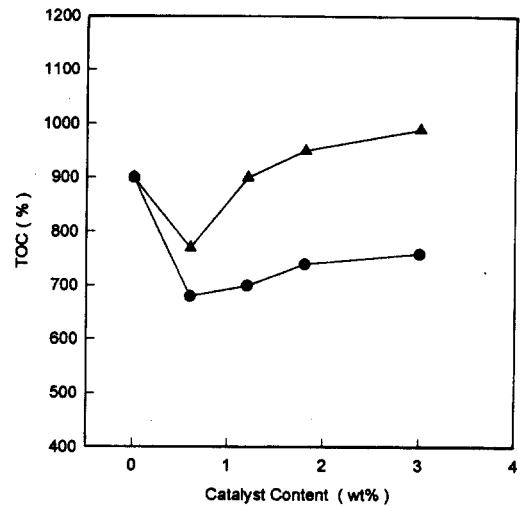


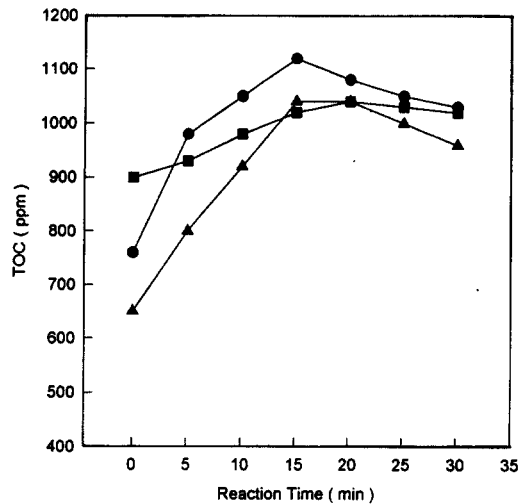
Figure 6. Relationship between the transesterification level and TOC concentration for PEN/PCL(80/20) blends: (●) without catalyst at 330 °C; (▲) without catalyst at 350 °C; (○) with catalyst at 330 °C.

리를 하지 않아도 상호에스테르 교환반응이 증가함을 알 수 있다. 이는 Zn acetate에 의하여 블렌딩시 열분해가 발생되고 있음을 반증한다. 초기의 이러한 열분해는 PCL 생분해능을 감소시키나 촉매의 양을 더 증가시키면 이러한 열분해가 더 가속화되어 PEN과 PCL 사이는 상호에스테르 교환반응을 증가시키는 역할을 함으로 이에 따라 생성된 공중합체의 의한 PEN의 분해가 증가되어 TOC 농도가 다시 증가됨을 알 수 있다.

이러한 현상은 열처리된 촉매 함유 PEN/PCL 블렌드의 생분해능을 나타낸 Fig. 7(b)에서 보다 확실히 확인할 수 있다. 즉 열처리 전의 블렌드의 경우 촉매를 첨가하지 않은 블렌드가 열분해의 영향이 적어 PCL분해에 따른 생분해능이 우수한 반면 열처리를 하였을 경우, 즉 상호에스테르 교환반응이 발생하게 되면 촉매에 따른 상호에스테르 교환반응의 증가로 인하여 PEN의 생분해능이 증가하여 전체적인 생분해능이 오히려 촉매를 첨가하지 않은 블렌드에 비하여 증가하게 된다. 하지만 오랜 시간 높은 온도의 열처리하는 촉매에 의한 PCL의 열분해를 유발시켜 전체적인 생분해능이 다시 감소함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 6에서 보는 바와 같이 촉매를 넣지 않은 블렌드에 비하여 촉매를 넣은 블렌드의 경우 발현된



(a)



(b)

Figure 7. Effects of catalyst on bio-degradability of PEN/PCL blends (80/20). (a) PEN/PCL blend without transesterification: (●) Zn-acetate; (▲) Sb_2O_3 . (b) PEN/PCL blend with transesterification: (●) Zn-acetate; (▲) Sb_2O_3 ; (■) without catalyst.

PCL의 열분해에 의하여 같은 상호에스테르 교환반응 정도에 있어서 생분해능이 현저히 떨어짐을 알 수 있으나 상대적으로 높은 상호에스테르 교환반응을 얻을 수 있어 PEN의 생분해가 증가되어 PEN과 PCL이 모두 분해가 되는 실제적인 생분해성 PEN/PCL

블렌드의 제조가 가능함을 보여주고 있다.

결 론

생분해가 가능한 폴리에스테르인 PCL을 사용하여 고내열성 폴리에스테르인 PEN의 생분해성을 부여하기 위하여 PEN/PCL 블렌드를 제조하였다. 이들 블렌드의 생분해 메커니즘을 확인하기 위하여 열처리에 의하여 상호에스테르 교환반응을 유발시켜 상호에스테르 교환반응이 이들 블렌드의 생분해성에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEN/PCL의 주된 생분해 메커니즘은 효소의 분해가 가능한 PEN 매트릭스상에 존재하는 PCL 입자의 생분해에 기인함을 알 수 있었다.

2. PEN/PCL 블렌드에 포함되어 있는 PEN의 생분해를 유발시키기 위해서는 이들 사이의 상호에스테르 교환반응이 필수적이고 이들 상호에스테르 교환반응이 증가할수록 PEN 분해에 의한 생분해능이 증가함을 알 수 있었다. 아울러 이러한 생분해능은 상호에스테르 교환반응에 직접적인 영향을 주는 블렌드 내의 PCL함량, 열처리 조건에 따라 좌우됨을 알 수 있었다.

3. 블렌딩시의 상호에스테르 교환반응 촉매의 사용은 PCL의 열분해를 유발시켜 블렌드 내의 PCL의 생분해능을 감소시키나 상호에스테르 교환반응의 증가에 의하여 PEN의 생분해를 증가시켜 실질적인 생분해성을 갖는 PEN/PCL 블렌드를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 기능성 고분자 신소재 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원 (97K3-

1005-03-12-3)에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327 (1983).
2. R. D. Fields, F. Rodrigues, and R. K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571 (1974).
3. G. Swift, *Acc. Chem. Res.*, **26**, 105 (1993).
4. Y. Kumagai and Y. Doi, *Polymer Degradation and Stability*, **35**, 87 (1992).
5. M. Gada, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p. 177, Y. Doi and K. Fukuda, Eds., Elsevier Sci., New York, 1994.
6. Y. Tokiwa and A. Iwamoto, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p. 190, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., New York, 1994.
7. H. S. Jun, B. O. Kim, Y. C. Kim, H. N. Chang, and S. I. Woo, in "Biodegradable Plastics and Polymers", p. 498, Y. Doi and K. Fukuda Eds., Elsevier Sci., New York, 1994.
8. K. Han and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **20**, 224 (1996).
9. K. E. Gonsalves, X. Chen, and J. A. Cameron, *Macromolecules*, **25**, 3309 (1992).
10. Y. Tokiwa, T. Suzuki, and T. Ando, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1701 (1979).
11. F. Pilati, E. Marianucci, and C. Berti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1267 (1985).
12. G. Montaudo, M. S. Montaudo, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *Macromolecules*, **25**, 5099 (1992).
13. F. Pilati, *Comp. Polym. Sci.*, **5**, 275 (1989).
14. R. S. Porter and L. H. Wang, *Polymer*, **33**, 2019 (1992).
15. H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, (accepted).