FTIR과 라만 분광 실험을 이용한 신디오탁틱 폴리스티렌의 구조 및 결정화 연구

진정희 · 임현주 · 박한수 · 김성수 · 송기국† · Kohji Tashiro*
경희대학교 영상정보 소재기술 연구센터, *오사카대학 고분자공학과
(2003년 10월 24일 접수, 2003년 11월 10일 채택)

FTIR and Raman Spectroscopic Studies of Crystallization and Polymorphism of Syndiotactic Polystyrene

Junghee Jin, Hyunju Lim, Hansoo Park, Sung Soo Kim, Kigook Song †, and Kohji Tashiro*
Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University,
1 Seochon-ri, Yongin, Kyunggi-do 449-701, Korea
**Department of Macromolecular Science, Osaka University, Osaka, Japan*
†*e-mail: ksong@khu.ac.kr*
(Received October 24, 2003;accepted November 10, 2003)

초록 : 신디오탁틱 폴리스티렌 (*s*-PS)는 시료의 처리 조건에 따라 여러 구조를 가지며 열처리에 따른 고체상의 구조 전이현상을 보여준다. 서로 다른 *s*-PS 사슬 및 결정 구조를 가지는 시료들을 상온에서 220 ℃까지 온도를 올려가며 열처리하여 준비한 후 FTIR과 FT-Raman 분광계를 이용하여 구조의 변화를 조사하였다. 빠른 결정화 속도 때문에 DSC 실험으로 측정하기 힘든 *s*-PS 시료의 열처리 시간에 따른 결정화도 변화를 결정 부분과 비결정 부분 infrared 특성피크 세기에 따라 측정한 후 Beer-Lambert 법칙에 적용하여 조사할 수 있었다.

ABSTRACT : Syndiotactic polystyrene (s-PS) presents a very complex polymorphic behavior depending on the sample preparation history and exhibits a solid-solid phase transition. Each different polymorphic structures of the s-PS sample were prepared by annealing the samples from room temperature to 220 ℃. The structural changes induced by annealing were investigated using FTIR and FT-Raman spectroscopy. Although the crystallization kinetics of s-PS are difficult to investigate with DSC due to its fast crystallization rate, it was possible to determine crystallinity changes in the *s*-PS sample using infrared characteristic peaks with Beer-Lambert's law.

Keywords : *syndiotactic polystyrene, infrared, Raman, structure, crystallization*.

1. 서론

최근 고분자 사슬의 입체규칙성이 거의 100%에 이르는 신디오탁틱 폴리스티렌 (syndiotactic polystyrene : *s*-PS)을 합성하는 방법이 개발된 이후 이의 응용 분야에 대한 연구뿐만 아니라 이 고분자의 구조에 관한 조사에 많은 관심이 모이고 있다. *s*-PS가 보여주는 흥미 있는 구조에 관한 특성들은 입체규칙성에 의하여 270 ℃에 이르는 높은 용융온도를 보여주는 것, 그리고 planar zigzag 사슬 구조뿐만 아니라 helical 구조를 가지며, 이러한 구조들 사이에 고체 상전이가 존재하는 것 등이다. 벤젠 고리를 포함하는 구조와 결정을 형성할 수 있는 *s*-PS의 특성 때문에 사슬이 딱딱하고 분자 간 인력이 커지게 되어 *s*-PS의 탄성율이나 강도는 대부분의 폴리올레핀 고분자 수준을 넘어 엔지니어링 플라스틱 정도의 강한 기계적 성질을 보여주므로 장래 이의 응용이 활발하게 이루어지리라 본다.

많은 연구 결과에 의하면[1-7] *s*-PS는 크게 4가지의 다른 결정구조를 가지고 있다고 알려져 있는데 먼저 주사슬이 trans 구조를 가지는 안정한 planar zigzag 사슬의 α, β 형태의 결정구조와 helical 구조 (TTGG)를 가질 때 나타나는 γ, δ 형태의 결정구조가 있다. Planar zigzag 사

슬의 α형 결정구조는 hexagonal 또는 rhombohedral 구조를 보이는 반면에 β 형태의 결정구조는 orthorombic 구조를 가지고 있다. Helical 사슬구조를 가지는 γ와 δ형 태의 결정구조는 결정화도가 비교적 낮은 *s*-PS를 용매에 팽윤할 때 나타나며 monoclinic 결정구조를 가지고 있다. Helix 사슬들이 형성하는 결정 사이의 빈 공간에 용매 분자를 포함하고 있는 δ 형태구조의 *s*-PS 시료를 유리 전이 온도 이상에서 열처리하면 용매 분자가 제거된 γ 형태의 결정 형태를 가지게 된다. γ 형태 결정구조를 가지는 *s*-PS는 180 ℃ 이상에서 열처리하게 되면 고체 상전이가 일어나 다시 α 형태의 planar zigzag 사슬 구조로 전이하게 된다. 이러한 고체상 변환과 여러 형태의 분자 구조를 가지는 *s*-PS를 본 연구에서는 진동 분광 실험 (vibrational spectroscopy)을 이용하여 조사하였다. FTIR 또는 라만 분광실험 (Raman spectroscopy) 등의 진동 분광 실험은 고분자 사슬 구조와 사슬들의 packing 변화에 민감하게 나타나 열처리나 용매 처리 등에 의하여 유도되는 고분자의 미세한 구조 변화를 조사하는데 유용한 실험 방법이다. 본 연구에서는 FTIR과 FT-Raman 분광 실험을 이용하여 시료 제조방법 또는 열처리에 따른 *s*-PS의 사슬 구조 변화와 결정화도의 변화를 조사하였다.

2. 실험

Figure 1에서 보여주듯이 *s*-PS는 용융 또는 용액 상태

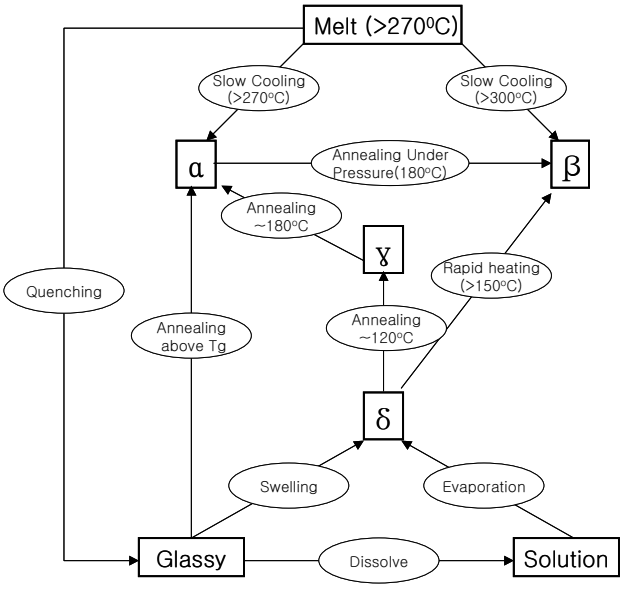

Figure 1. Schematic representation of the complex inter-conversion between the various physical forms of s-PS.[8]

로부터의 필름 형성 조건에 따라 여러 형태의 결정구조를 가질 수 있다.[8] 270 ℃ 이상의 용융 상태에서 상온으로 서서히 냉각하여 결정화하거나 또는 용융 상태에서 급랭시킨 유리 상태의 시료를 120 ℃ 이상에서 열처리하여 준비한 시료는 all-trans planar zigzag 사슬구조를 가지는 α형 결정구조를 가지게 된다. 반면에 용액 상태에서 캐스팅 (casting)하여 필름을 형성하거나 유리 상태의 필름 시료를 팽윤하면 helix 사슬구조를 가지며 결정 내에 용매를 함유하고 있는 δ형 결정구조를 나타낸다. δ 형 결정구조의 *s*-PS 시료는 120 ℃ 까지는 용매를 포함한 상태로 안정한 상태를 유지하나 시료를 120 ℃ 이상에서 열처리하게 되면 용매가 제거된 helix 사슬구조의 γ형 결정구조를 가지게 된다. 이와 같은 분자 및 결정구조를 가지는 각각의 시료들을 준비하기 위해 실험실에서 합성한 분말 형태의 *s*-PS 시료를 290 ℃ hot press에서 완전히 용융시켜 50 μm 두께를 가지는 필름을 만든 후 얼음물에 급랭시켜 유리상태의 시료를 준비하였다. 준비된 유리상태의 필름을 60～220 ℃ 사이 특정 온도에서 1시간씩 열처리한 후 상온에서 FTIR 및 FT-Raman 스펙트럼을 구하여 열처리 온도에 따른 구조 변화를 조사하였다. 또한 유리상태의 시료를 130 ℃에서 열처리한 후 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 살펴보았다. Helical 사슬 구조를 가지는 δ형 *s*-PS 시료는 유리 상태의 필름을 $CHCl_3$ 용매에 4시간 팽윤한 후 진공에서 12시간 건조하거나 또는 $CHCl_3$ 용매에 *s*-PS를 녹인 후 캐스팅하는 방법으로 제조하였다. 만들어진 helix 구조의 시료를 60～220 ℃의 온도범위에서 온도를 올려가면서 1시간씩 열처리한 후 FTIR과 FT-Raman을 이용하여 상온에서 스펙트럼을 얻어 조사하였다. FTIR을 이용한 시료의 분석은 Perkin Elmer System 2000 spectrometer를 사용하여 필름 형태의 시료들을 4 cm^{-1}의 분해능으로 32번씩 스캔하여 수행하였다. FT-Raman 실험은 1.064 μm의 파장을 가지는 Nd:YAG 레이저와 germanium 검출기를 갖춘 Bruker RFS 100/S를 사용하였는데, 100 mW 레이저 세기로 300번씩 스캔하여 스펙트럼을 얻었다

3. 결과 및 토론

Figure 2에 시료 제조 조건에 따라 각각 서로 다른 구조를 가지는 *s*-PS 시료들의 FT-Raman 스펙트럼과 δ형 구조의 시료 제조에 사용된 $CHCl_3$ 용매의 스펙트럼을 나타내었다. Planar zigzag 사슬구조의 α, β 형태 스펙트럼에서는 planar 사슬 구조의 특성피크인 773, 452 cm^{-1} 피크를 확인할 수 있고, helix 사슬구조의 γ, δ 형태 스펙트럼에서는 842, 801 cm^{-1}에서 helix 사슬의 특성피크들

을 확인할 수 있다.[7-9] 급랭시킨 유리 상태 시료 (melt quenched)의 스펙트럼에서는 helix 사슬들의 피크들이 강하게 나타나고 있다. α 와 β 형태의 라만 스펙트럼은 큰 차이를 보여주지 않지만, γ와 δ 형태 스펙트럼에서는 668, 367 cm^{-1}에서 보이는 $CHCl_3$ 용매 피크의 유무를 통하여 확연하게 구분할 수 있다. 라만 스펙트럼에서 나타나는 planar zigzag 사슬의 특성피크인 773 cm^{-1} 피크와 helix 구조의 801 cm^{-1} 피크는 benzene의 ring breathing mode로 주 사슬의 conformation에 영향을 받아 사슬구조에 따라 피크 위치가 변하는 것을 알 수 있다.[8]

$CHCl_3$ 용액을 캐스팅하여 제조한 δ 형태의 *s*-PS 시료를 상온에서 220 ℃까지 온도를 올려가며 각 온도에서 1시간씩 열처리한 후 나타나는 분자 구조의 변화를 라만 스펙트럼을 이용하여 조사하였다 (Figure 3). 모든 라만 스펙트럼은 시료의 분자 및 결정구조에 무관한 622 cm^{-1}에서 나타나는 벤젠 고리의 피크를 이용하여 정규화하여 비교하였다. 시료의 온도가 *s*-PS의 유리 전이 온도를 넘어가게 되면 고분자 사슬들 사이에 포함되어 있던 용매 분자가 증발하여 결정구조가 δ 에서 γ 형태로 변하는 현상을 100 ℃와 140 ℃에서 열처리한 후 얻은 스펙트럼을 비교하면 쉽게 알 수 있다. 160 ℃ 이하에서 열처리한 후 얻은 스펙트럼에서는 helix 사슬구조의 특성피크인 801 cm^{-1} 피크가 강한 세기를 보이는 반면, 열처리 온도가 190 ℃ 이상이 되면 helix 피크인 801 cm^{-1} 밴드는 세기가 줄어들며 낮은 wavenumber로 옮겨지고 planar 사슬의 특성피크가 773 cm^{-1}에서 나타나기 시작하는 것이 보인다. 이러한 실험 결과는 사슬구조가 helix에서 planar zigzag로 변화하는 고체 상전이가 190 ℃ 이하에서 일어나기 시작하는 것을 말하여 주는 것이다.

Figure 3의 열처리 온도에 따른 라만 스펙트럼에서 보여진 planar zigzag 사슬의 trans sequence의 특성피크인 773 cm^{-1} 피크와 helical 사슬의 특성피크인 801 cm^{-1}의 온도에 따른 피크 세기 변화를 비교하여 Figure 4에 표시하였다. 상온에서 δ 형태인 시료는 120 ℃ 이하에서는 용매와 complex를 형성하여 존재하다가 120 ℃ 이상에서 열처리하게 되면 용매가 제거되어 γ 형태의 결정구조로 전이하게 된다. 이 과정에서 trans sequence에 의한 773 cm^{-1} 특성피크의 세기는 큰 변화가 없으나 helix의 특성피크인 801 cm^{-1}의 세기는 120 ℃ 까지는 점차 감소하다가 120 ℃ 이상에서 약간 증가하는 것을 볼 수

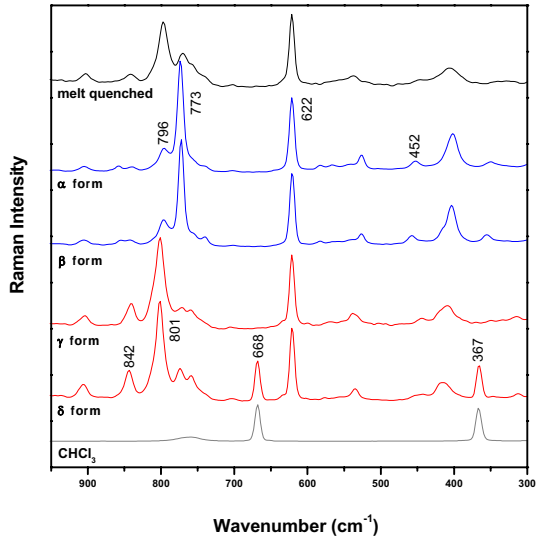

Figure 2. FT-Raman spectra of different crystalline forms of s-PS.

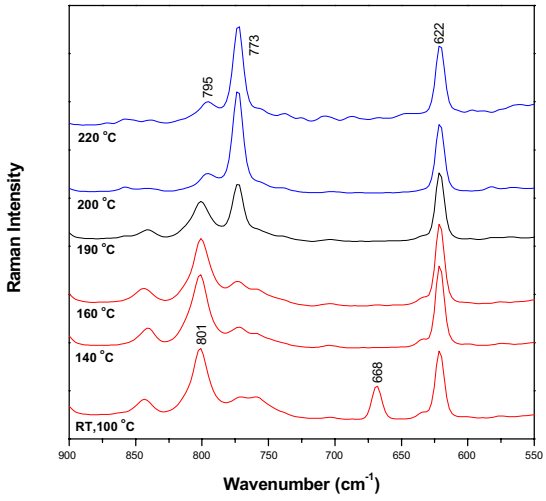

Figure 3. FT-Raman spectra of the solvent cast s-PS film after annealing at different temperatures for 1 hour.

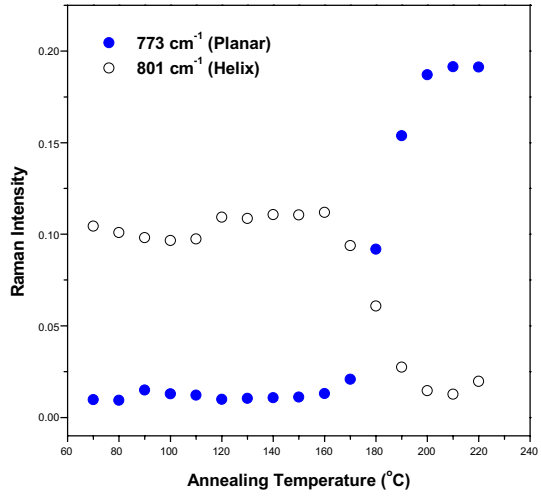

Figure 4. Raman intensity changes of two charateristic peaks of the solvent cast s-PS film after annealing.

있다. 이는 용매 분자에 의하여 안정화되어 있던 helix 결정구조가 용매가 제거됨에 따라 불안정하다가 120 ℃ 이상에서 완전히 γ 형태로 전이한 뒤 다시 안정한 helix 구조로 찾아가기 때문으로 여겨진다.[10] 120 ℃에서 γ형 결정구조로 변화된 *s*-PS는 160 ℃까지는 안정한 구조를 유지하다가 그 이상 온도에서 열처리하게 되면 planar 구조의 α 형태로 변화하는 것을 Figure 4에서 알 수 있다. 고체상 전이 온도 180 ℃를 넘어가면 planar zigzag 특성피크 세기가 200 ℃까지 급격히 증가하는 반면 helix 사슬의 특성피크 세기는 계속 감소하는 것을 볼 수 있다.

용융 후 급랭시킨 유리 상태의 시료를 유리 전이 온도 이상에서 열처리하면 planar zigzag 사슬의 α 형태 구조를 얻을 수 있는데, 이와 같은 온도에 따른 변화를 앞에서 설명한 캐스팅하여 제조한 δ 형태 시료의 예와 같이 라만 실험 결과로부터 얻어서 Figure 5에 나타내었다. 상온에서 110 ℃까지는 각 사슬의 특성피크 세기 변화가 보이지 않다가 120 ℃에서 열처리한 시료들부터는 trans sequence 특성피크 773 cm^{-1}의 세기가 급격히 증가하고 helix 피크인 801 cm^{-1}의 세기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 유리 상태의 *s*-PS가 120 ℃부터 열처리에 의하여 planar zigzag 구조를 가지는 α형 결정구조로 변화하는 것을 보여주는 것이다.[11] 150 ℃ 이상의 열처리에서는 더 이상의 피크 세기의 변화가 보이지 않다가 200 ℃ 이상에서 planar 사슬 특성피크의 세기는 약간 더 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 사슬들이 더욱 규칙적인 구조로 변화하기 때문으로 생각되어진다.

FT-Raman을 이용한 Figure 2의 실험과 같이 FTIR을 이용하여 서로 다른 구조를 가지는 *s*-PS 시료들의 스펙트럼과 용매의 infrared 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 용융 후 급랭시킨 유리 상태의 시료는 피크들이 넓게 나타나는 반면 planar zigzag 사슬 구조를 가지는 α, β 형태와 helix 구조의 γ, δ 형태 시료에서는 피크들이 날카로운 것을 볼 수 있는데, 이는 결정형 시료에서 구조의 규칙성이 증가하여 밴드의 넓이가 작아지기 때문이다. 각 결정에 따른 infrared 스펙트럼을 살펴보면 α, β 형태의 스펙트럼에서만 강한 세기를 보이는 1222 cm^{-1} 흡수피크는 long trans sequence의 *s*-PS 사슬에 의한 피크로 시료의 결정화도에 직접적으로 비례하는 피크이다.[12] FTIR 스펙트럼은 구조에 무관한 HCC bending mode 1155 cm^{-1} 피크를 이용하여 규격화한 후 비교하였다. 900 cm^{-1} 부근 영역은 고분자 사슬의 결정 내 packing 상태에 민감한 영역으로 유리 상태의 *s*-PS 시료는 902 cm^{-1}, α형 구조에서는 905 cm^{-1}에서, 그리고 orthorhombic 결정구조의 β형에서는 911 cm^{-1}에서 피크가 보이고 있다. Helix 구조를 가지는 γ, δ 형태의 스펙트럼에서는 1319, 1276, 943, 931 cm^{-1}에서 helix 특성피크가 보여지는데, γ와 δ 형태의 스펙트럼 차이는 1219 cm^{-1}에서 보이는 $CHCl_3$ 용매 피크 외에는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

Figure 7에 유리 상태의 시료를 130 ℃에서 각 시간에 따라 열처리한 후 상온에서 얻은 infrared 스펙트럼들을 나타내었다. *s*-PS 사슬 내 trans sequence가 길게 연결되어 있을 경우에 나타나는 planar zigzag 사슬의 특성피크 1222 cm^{-1}는 열처리 시간이 증가함에 따라 그 세기가 증가하는 것이 보인다. 이는 시료의 결정화도가 증가하며 trans sequence의 길이가 증가하기 때문에 나타나는 것으로, 이 피크를 *s*-PS 시료 내 ordered 부분을 계산하는 특성피크로 이용할 수 있다. 이에 반하여 열처리전 유리 상태에서 보이는 840 cm^{-1} 피크는 열처리 시간에 따

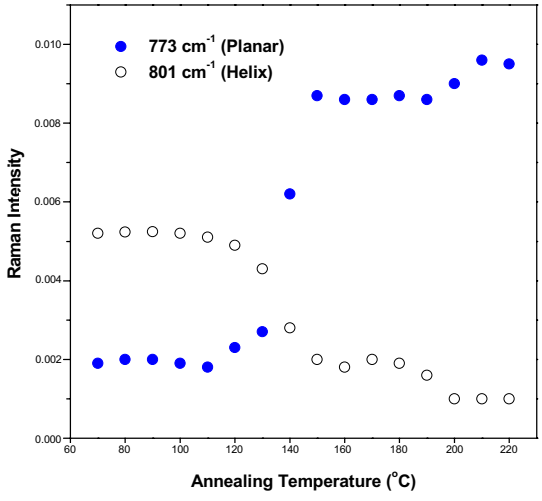

Figure 5. Raman intensity changes of two charateristic peaks of the melt quenched glassy s-PS film after annealing.

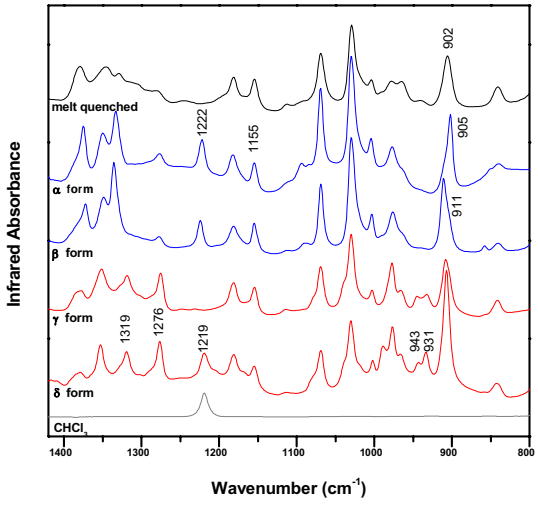

Figure 6. FTIR spectra of different crystalline forms of s-PS.

라 그 세기가 감소하는 disordered 상태의 특성피크이다. 130 ℃에서 열처리할 때 두 피크들의 시간에 따른 피크 세기의 변화를 Figure 8에 표시하였는데 15분 후 ordered 부분의 특성피크 1222 cm^{-1}는 더 이상 증가하지 않는 것으로부터 결정화가 끝이 난 것을 알 수 있다.

고분자는 일반적으로 크게 결정부분의 ordered 부분과 비결정 부분의 disordered 부분으로 나눌 수 있다. Beer-Lambert 법칙에 의하면 infrared 피크의 세기는 다음과 같이 나타내어진다.[13]

$I = \varepsilon \cdot c \cdot l$ where, ε = absorption coefficient
c = concentration
l = thickness of sample

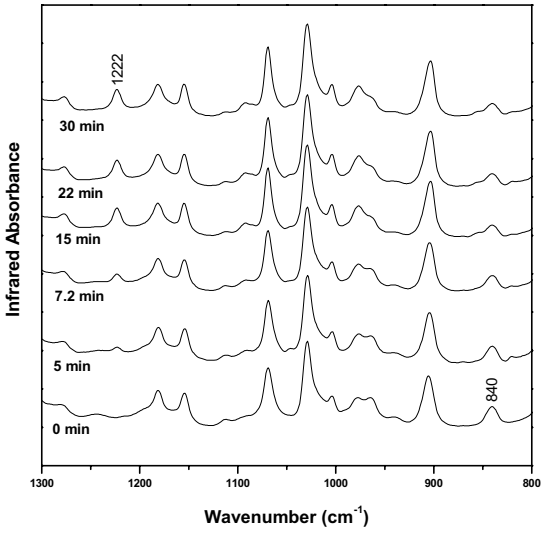

Figure 7. Infrared spectra changes of the melt quenched glassy s-PS film after annealing at 130 ℃.

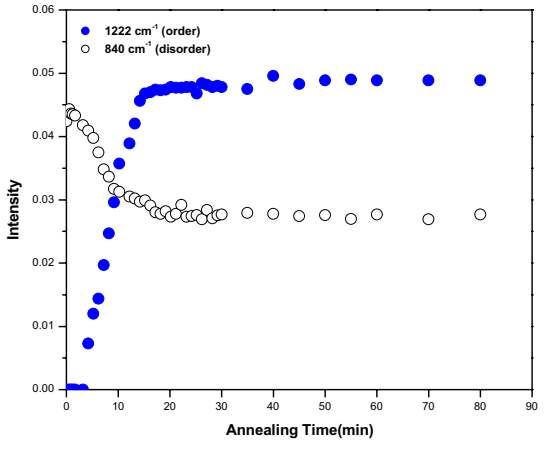

Figure 8. Intensity changes of infrared characteristic peaks of ordered and disordered parts in melt quenched s-PS film after annealing at 130 ℃.

그러므로 ordered 부분과 disordered 부분의 특성피크 세기는 각각 다음과 같이 나누어 생각할 수 있다.

$$I_{order} = \varepsilon_{order} \cdot \chi_{order} \cdot c \cdot l \quad (1)$$

$$I_{disorder} = \varepsilon_{disorder} \cdot \chi_{disorder} \cdot c \cdot l \quad (2)$$

위 두 식을 다음과 같이 정리하면

$$\frac{I_{order}}{\varepsilon_{order} \cdot c \cdot l} + \frac{I_{disorder}}{\varepsilon_{disorder} \cdot c \cdot l} = 1 \quad (3)$$

$$\frac{I_{order}}{I_{disorder}} = \frac{\varepsilon_{order}}{\varepsilon_{disorder}} \cdot \frac{\chi_{order}}{1 - \chi_{order}} \quad (4)$$

식 (4)로부터 다음 식을 얻을 수 있는데,

$$\chi_{order} = \frac{I_{order} / I_{disorder}}{(\varepsilon_{order} / \varepsilon_{disorder}) + (I_{order} / I_{disorder})} \quad (5)$$

이 식을 이용하게 되면 FTIR 실험에서 얻어지는 ordered 부분과 disordered 부분의 특성피크 세기 비로부터 시료 내 ordered 부분의 분율을 계산할 수 있다. 하지만 식 (5)를 계산하기 위해서는 흡광계수의 비를 알아야 하는데, 이는 식 (3)을 변환한 식 (6)에서부터 얻을 수 있다.

$$I_{order} = -\left(\frac{\varepsilon_{order}}{\varepsilon_{disorder}}\right) \cdot I_{disorder} + \varepsilon_{order} \cdot c \cdot l \quad (6)$$

식 (6)에 따라서 각 열처리 시간에서의 ordered 부분과 disordered 부분의 특성피크 세기를 Figure 9에 plot 하였는데, 이 plot의 기울기로부터 흡광계수의 비를 계산할 수 있었다. 그러므로 각 열처리 시간에 따른 *s*-PS 시료 내 ordered 부분 분율의 변화는 식 (5)를 이용하여 계산한 후 Figure 10에 나타내었는데, 열처리 시작 후 15분까지는 급격히 ordered 부분이 증가하여 35% 정도에 이르다가 더 이상 열처리를 하여도 ordered 부분의 양에 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같은 분광계를 이용한 결정화 kinetics 조사 방법은 빠른 결정화 경향 때문에 DSC 실험으로 측정하기 힘든 시료의 결정화도 변화를 쉽게 측정할 수 있는 실험방법으로 유용하게 이용될 수 있다.

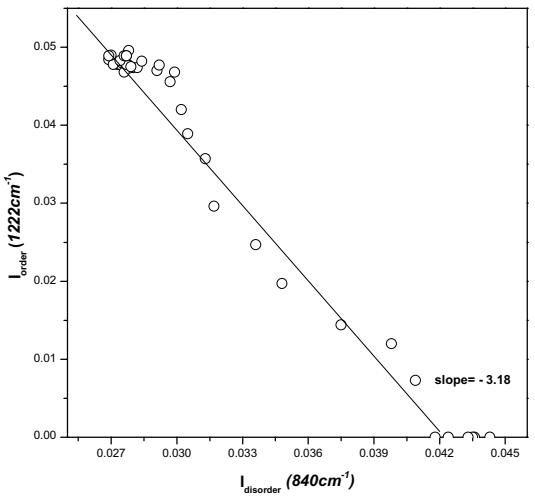

Figure 9. Plot of the intensity of 1222 cm^{-1} peak against 840 cm^{-1} peak after annealing the melt quenched s-PS film at 130 ℃.

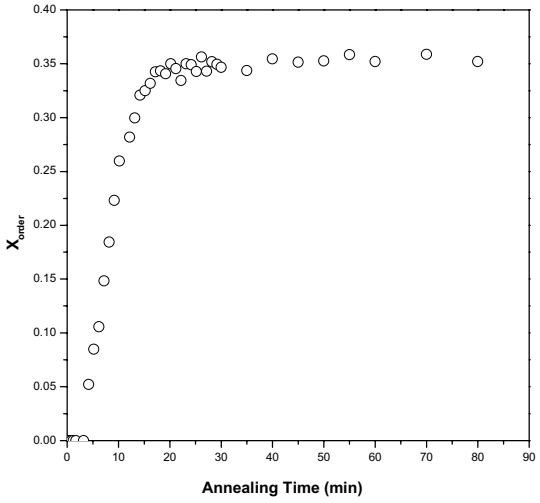

Figure 10. The change of the portion of ordered part in the melt quenched s-PS film with annealing time at 130 ℃.

4. 결론

s-PS는 시료의 처리 조건에 따라 크게 4가지의 다른 결정구조를 가지는데 먼저 주사슬이 전부 planar zigzag 사슬구조를 가지는 α, β 형 결정구조와 helical 구조를 가질 때 나타나는 γ, δ 형태의 결정구조가 있다. 본 연구에서는 이러한 구조 및 열처리에 따른 고체상 구조 전이현상을 알아보기 위해 FTIR과 FT-Raman을 이용하여 조사하였다. 용액을 캐스팅하여 제조한 δ 형태의 시료와 용융 상태에서 급랭시킨 유리 상태의 시료를 상온에서 220 ℃까지 온도를 올려가며 열처리한 후 나타나는 구조의 변화를 라만 스펙트럼에서 나타나는 773 cm^{-1}의 planar zigzag 특성피크와 842 cm^{-1}의 helix 구조 특성피크를 이용하여 조사하였다. 상온에서 δ 형태인 시료는 120 ℃ 이하에서는 용매와 complex를 형성하여 존재하다가 120 ℃ 이상에서 열처리하게 되면 용매가 제거되어 γ 형태의 결정구조로 전이한 후 160 ℃까지는 안정한 구조를 유지한다. 그리고 그 이상 온도에서 다시 열처리하면 planar 구조의 α 형태로 변화하는 것을 알 수 있었다. 용융 후 급랭시킨 유리 상태의 시료는 120 ℃에서 열처리하면 planar zigzag 사슬 구조의 α 형태로 변화하기 시작한 후 150 ℃ 이상의 열처리에서는 더 이상 변화를 보이지 않았으나, 200 ℃ 이상에서는 planar 사슬 특성피크의 세기는 약간 더 증가하는 것을 볼 수 있었다.

FTIR 스펙트럼의 900 cm^{-1} 부근에서 보이는 고분자 사슬 packing에 민감한 피크들을 이용하여 유리 상태뿐만 아니라 α, β형 결정구조의 차이를 구별할 수 있었다. 빠른 결정화 속도 때문에 DSC 실험으로 측정하기 힘든 *s*-PS 시료의 열처리 시간에 따른 결정화도 변화는 결정 부분의 infrared 특성피크인 1222 cm^{-1}와 비결정 부분의 840 cm^{-1} 특성피크 세기를 열처리 시간에 따라 측정한 후 Beer-Lambert 법칙에 적용하여 조사할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단에서 지원한 목적기초 연구사업에 (R05-2001-000-01239-0) 의하여 수행되었습니다.

References

1. N. M. Reynolds and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **23**, 3463 (1990).
2. C. G. Zimba and J. F. Rabolt, *Macromolecules*, **22**, 2867 (1989).
3. G. Guerra, V. M. Vitagliano, C. D. Rosa, V. Petraccone, and P. Corradini, *Macromolecules*, **23**, 1539 (1990).
4. M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **23**, 78 (1990).
5. P. Musto, S. Tavone, G. Guerra, and C. D. Rosa, *J. Polym. Sci. Part B,* **35**, 1055 (1997).
6. C. D. Rosa, *Macromolecules*, **29**, 8460 (1996).
7. N. M. Reynolds, H. D. Stidham, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **24**, 3662 (1991).
8. E. J. C. Kellar, C. Galiotis, and E. H Andrews, *Macromolecules*, **29**, 3515 (1996).
9. M. Kobayashi and T. Nakaoki, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).
10. M. Kobayashi and T. Nakaoki, *J. Mol. Str.*, **242**, 315 (1991).
11. G. Guerra, P. Musto, F. E. Karasz, and W. J. Macknight, *Makromol. Chem.*, **191**, 2111 (1990).
12. A. R. Filho and V. Vittoria, *Macromol. Chem. Rapid Commu.*, **11**, 199 (1990).
13. M. Kobayashi and K. Tashiro, *Fourier Transform Spectroscopy*, **11**, 187 (1998).