

블록 공중합체 CBS 또는 SIS의 배향 연구

(Studies on the Orientation of Block Copolymers SIS or SBS)

이 석 현*

1. 머 리 말

오늘날 많은 고분자들이 합성 개발되어 쓰여지고 있으나 이들의 재료로서의 선택성은 점점 세분화되어 최근에는 지금까지 개발된 고분자들을 적당히 혼합시켜 원하는 물리적 및 기계적 성질을 얻고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 두개 이상의 homopolymers들을 단순 혼합하는 것과 블록 공중합체를 만든것이 그 좋은 예중의 하나이다. 20여년전 블록 공중합체가 주기적이고 규칙적인 구조를 갖는다는 사실이 알려진 이후^{1,2} 음이온 중합에 의한 합성과 그들의 구조 그리고 구조에 따른 물리적 기계적 성질들의 변화에 많은 연구가 행해져 지금은 그 morphology를 변화시켜 가공 및 물성의 최적화를 기할 수 있는 단계에 이르고 있다.

본 총설에서는 흔히 플라스틱 고무로 불리기도 하는 스티렌-디엔-스티렌 세 블록 공중합체의 구조와 물성 그리고 구역구조(Domain Structure)의 배향(orientation)등을 살펴 본다³. 제 1부에서는 블록 공중합체의 구조 및 배향에 따른 물성 관계를 다루고 제 2부에서는 구역구조의 배향과 유체적 성질 그리고 배향 기구의 이해를 중심으로 전개한다.

2. 상분리 현상과 구역구조의 형성

블록 공중합체에 있어서 화학적 성질이 다른 각각의 블록들간에 용해도가 없을 경우에는 상(phase)분리 현상이 제기되는데 이들 블록들이 화학 결합에 의해 연결되어 있기 때문에 상분리는 자연히 거시적이지 않고 미시적으로 일어난다

게 되어 구역 구조를 형성하게 된다. 예를들어 스티렌-디엔-스티렌의 경우 스티렌의 상대적 조성이 증가함에 따라 구역 구조가 구형 막대형 그리고 널빤지 형으로 변하고 이러한 구역 구조들의 분포가 매우 규칙적이고 주기적이어서 이들 연구에도 small angle X-ray scattering과 전자현미경 등에 의해 많은 진전이 있었다.

지금까지 연구 결과에 의하면 구형인 경우는 입방격자(Cubic lattice)에 막대형일 경우 육방격자(hexagonal lattice)에 분포되어 있고 널빤지형은 각 블록의 조성이 비슷할때 얻어지고 이들 구조는 각 블록이 교대로 층을 형성한 것임이 밝혀졌다.

2.1 분자량의 변화와 구역 구조

구역 구조의 형성은 중심 블록의 elastic chain들의 유동(flow)을 방지해 주는 역할을 하여 이들 블록 공중합체가 고무로서 행동하게 된다. 화학적 가교 반응이 없이도 고무의 성질을 띄게 해준 구역 구조의 형성이 분자량에 따라 어떻게 변할 것인가를 조사해 보는 것도 흥미있을 것 같다.

첫째, 열역학적인 관점에서는 주로 엔트로피의 감소에 의해 구역 구조의 형성이 이해된다. 고분자 사슬들의 약한 압축률(Compressibility) 때문에 균일한 밀도가 유지되어야 하는데 구역 구조의 형성으로 인하여 각 블록들의 접촉점은 항상 경계면에만 놓여져야 하므로 엔트로피의 감소를 예상할 수 있다. 이에 대응한 제면 에너지는 구역 구조의 형성으로 인하여 낮아지므로 그 크기를 증가시킬려고 한다. 이들의 평형에 의해서 자유 에너지의 극소를 얻고 그때에 구조의 크기도 결정된다. 스티렌-디엔블록 공중합체의

*아주대학교 화공과(Department of Chemical engineering College of Engineering A Jou University)

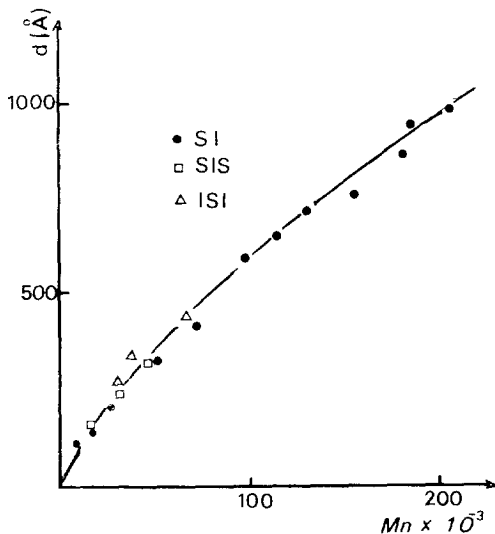


Figure 1. Variation of the lamellar thickness with molecular weight for two and three block copolymers.

경우 구역 구조 형성을 위한 각 블록의 최저 질량은 그 분자량이 10,000 이상이면 충분한 것으로 예측되고 실험결과 또한 이를 뒷받침하고 있다.

한편 널빤지 형의 구조일 경우 각 층들간의 거리와 분자량의 관계를 X-ray 방법에 의해 조사한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 스티렌 구역 구조의 크기는 분자량의 증가에 따라 $d \propto M^{0.79}$ 로 커지고 있다. 이 결과는 ideal chain의 $d \propto M^{0.5}$ 보다 더 급격한 증가 이어서 구역 구조 내에서의 스티렌의 conformation은 gaussian chain이 아니고 약간은 늘어나 있음을 시사해 준다. 최근 Neutron Scattering 실험에 의해서 측정된 R_g (Radius of gyration) 값도 ideal chain을 가정한 계산치에 비해 작게 나타나 上記의 해석을 지지하고 있다⁴.

2.2 온도의 변화와 구역 구조

상 분리에 의해 형성된 구역 구조는 온도에 따라 어떻게 변화될 것인가? 지금까지 발표된 열역학에 기초한 모든 이론들의 예측은 실험결과와 상당히 많은 차이를 보이고 있다. 구역 구조

를 배향시킨 시료를 X-ray diffractometer 내에 넣고 온도를 변화시키면서 diffraction line의 수 및 그 강도를 조사하여 온도 영향을 살펴 보았다.

블록 공중합체의 총 분자량이 50,000 이상일 경우는 분자량의 변화에 관계없이 220°C까지는 상 분리에 의한 구역 구조의 형성이 뚜렷하나 그 이상의 온도에서는 낮은 분자량의 공중합체는 용융이 일어나며 구역 구조간의 거리가 급격히 커지고 강도 또한 약해진다. 그리고 구역 구조의 크기는 널빤지 형일 경우 그 두께가 스티렌 블록의 T_g 까지는 스티렌은 증가하고 디엔은 직선적으로 감소하다가 T_g 이상의 온도에서는 스티렌의 두께 또한 감소하기 시작한다. 이 사실은 스티렌 블록과 디엔 블록의 열팽창 계수가 매우 차이나 이들의 상대적인 팽창도가 다른데서 기인하는 현상이다 ($\alpha_{ps} = 2.0 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$, $\alpha_{PI} = 7.0 \times 10^{-4}/^\circ\text{C}$).

한편 분자량이 7000(S)-43,000(B)-7000(S)인 블록 공중합체를 이용하여 온도에 따른 Scattering peak height를 조사해본 결과는 다음과 같다⁵(Fig. 2), 온도가 증가함에 따라 interphase가 점진적으로 증가하여 녹는 현상 또한 first order transition이 아니고 pseudomelting 현상을 보여 준다. 따라서 높은 온도에서도 구역 구조는 존재하나 그 블록들의 용해도가 증가하여 보통 플라스틱과 같이 고전적인 가공 방법 즉 압출 및 사출에 의해 가공되어질 수 있음을 시사해 준다.

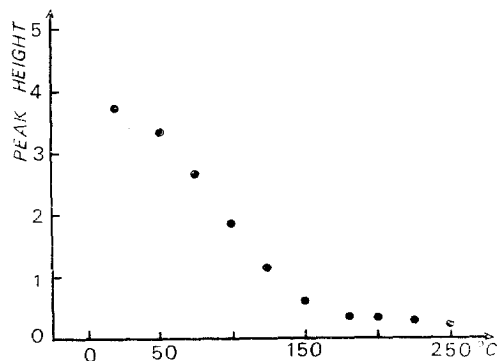


Figure 2. Temperature dependence of the diffraction peak height for a single crystal sample of SIS copolymers.

3. 구역 구조의 배향(orientation)

3.1 블록 공중합체의 Superstructure

블록 공중합체의 morphology를 결정해 주는 인자로서는 크게 화학적인 것과 물리적인 것으로 나눌 수 있다. 전자로서는 블록의 화학적 성질, 구조 및 각 블록간의 비 등이고 후자로서는 결정도 그리고 diluents 등을 들 수 있다. 지금까지 전자 현미경과 X-Ray 실험에 의해 알려진 결과에 따르면 구역 구조의 분포는 상당히 규칙적이고 long range order를 갖는데도 그 성격은 polycrystalline임이 밝혀졌다. 다시 설명하면, amorphous microphase에 의해 형성된 결정 격자에 의해 crystallites들이 만들어지고 이들의 크기는 시료의 준비방법, 용매의 종류 등등에 따라 그 변화가 심하나 대개는 $10^{-1}\mu\text{m} \sim 10^1\mu\text{m}$ 사이에 있으며 그들의 전체적인 배향 상태는 무질서하여 그 Superstructure는 Polycrystalline이게 된다.

예를 들어 충분자량이 100,000이고 구조가 막대 형인 블록 공중합체의 morphology는 다음과 같다. 전자 현미경 사진에는 스티렌 막대의 단면이 환원으로 보이며 검은 부분은 polydiene(여기서는 isoprene)이다. 막대의 직경은 $200\text{\AA}$ 정도이고 그 간격도 $200\text{\AA}$ 정도이다. 이들 막대는 육방 격자에 잘 분포되어 있고 이 구조의 도식은 Fig. 4에 나타 내었다. 각 구역 구조 내의 분자



Figure 3. Electron micrograph of an SIS copolymer (28% wt. by styrens) showing granular structure.

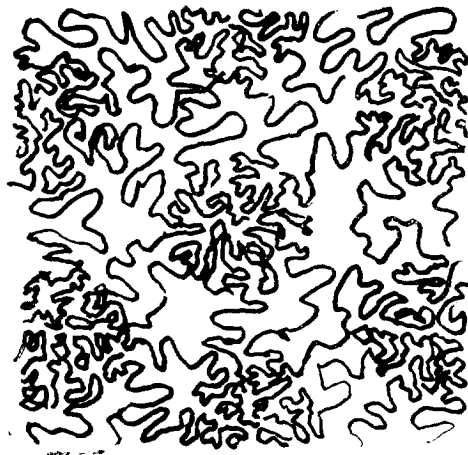


Figure 4. Model for the cylindrical structure of three block copolymers SIS or SBS.

들의 Conformation은 무질서하며 세 블록 공중합체의 경우는 각 구역 구조 사이에 연결(interconnections)이 되어 있어 상온에서는 즉 스티렌 블록의 T_g 이하의 온도에서는 고무처럼 행동하게 된다.

한편 전자 현미경 사진(Fig. 3)을 주의 깊게 보면 일군의 스티렌 막대들은 육방 격자에 잘 분포되어 있고 그 경계는 또 다른 무리의 막대들 또는 구역 구조 형성이 완전하지 못한 부분에 의해 구별되어 진다. 위와 같은 한 무리의 막대들은 Crystallites로 정의되고 각 crystallite의 결정 축이 각각 달라서 일부는 원이 아닌 타원 또는 일직선으로 사진에서는 보이게 된다. 이러한 crystallites들의 무질서한 상태에서부터 기계적인 힘을 가하여 그 배향을 시도해 보았다.

3.2 구역 구조의 배향(orientation)

블록 공중합체의 배향을 얻기 위해서 많은 실험 방법들이 보고 되었다. Keller⁶는 Shell사에서 만든 Kraton 102 (SBS : 10,000-55,000-10,000)을 이용하여 extrusion에 의해 배향을 얻었는데 이때 온도는 스티렌의 T_g 이상의 온도로 120°C 부근이고 속도는 아주 낮아서 9mm 직경의 cylinder를 10cm 정도 뽑는데 2~3시간이

소요된다. 이때 배향은 결정 격자의 육방축이 extrusion 방향에 나란하게 얻어지고 X-ray diagram도 육방격자의 6개의 점(spot)을 보여준다. 이는 macroscopic single crystal의 일면으로 해석되어 거의 완벽에 가까운 배향을 얻었음을 의미한다. Terrisse⁷는 Coutte type viscometer를 이용하여 배향을 얻고 Shear rate는 $10^{-2} - 10^{-1} \text{sec}^{-1}$ 이어야 하고 그 이상에서는 스티렌 막대의 fracture가 일어난다고 보고하고 있다. 이외에도 pure shear에 의한 방법⁸도 있으나 이 방법은 특수한 장치를 요한다. 上記의 모든 방법들은 mechanical shearing에 기초하고 있고 온도 또한 스티렌 블록의 Tg 이상이고 Shear rate는 어느 경우든 낮아야 한다. 그리고 배향 상태는 모든 스티렌 구역 구조들이 Shear stress 방향으로 배향되어 있으나 crystallites 사이의 defects들은 여전히 남아 있어 이 경우 열 처리에 의해 어느정도 개선시킬수 있음이 밝혀졌다. 그러나 열처리(annealing) 과정이 고분자의 diffusion process에 근거한 이상 분자량의 영향이 클 것으로 예측된다.

4. 배향과 광학적 성질

배향된 블록 공중합체는 고분자 사슬의 conformation 및 구조에 따른 물성을 연구하는데 좋은 기회를 부여해 준다. 막대형 구조 또는 널빤지 형 구조를 갖는 블록 공중합체는 uniaxial symmetry를 갖게 되어 배향에 따라 큰 미등방성(anisotropy)을 띄게 된다. 예를 들어 배향된 SBS 시료의 광학 복굴절은 그 성격이 uniaxial이며 광축은 널빤지 형일 경우 층에 수직이고 막대형 일 경우 6-fold 회전축에 나란하다. 고분자에 있어서 복굴절은 흔히 분자들의 배향에서 기인하는 단량체의 polarizability의 미등방성 때문에 생기게 되어 흔히 orientational birefringence라 부르나 블록 공중합체의 경우 더욱 복잡해진다. 전술한 바와 같이 블록 공중합체의 배향은 분자들의 배향이 아니고 구역 구조의 배향이므로 그 과정이 비가역적이며 또한 micro-brownian운동의 영향을 받지 않는다.

위와 같은 구역 구조의 배향에 있어서는 그

크기가 빛의 파장보다 작고 각 블록의 굴절율이 다를 경우 form birefringence가 중요해진다. Wiener⁹의 이론적 고찰에 의하면 form birefringence는 각각의 블록들의 굴절율과 그들의 상대적인 부피비만의 함수이고 막대형일 경우 다음과 같다.

$$\Delta n = \frac{v_1 v_2 (n_1^2 - n_2^2)^2}{2[(1+v_1)n_2^2 + v_2 n_1^2] [v_1 n_1^2 + v_2 n_2^2]^{\frac{1}{2}}}$$

v_i : 각 블록의 부피의 비

n_i : " 굴절율

상기 결과는 positive uniaxial crystal임을 말해 준다, 배향된 SBS의 복굴절을 실험적으로 측정 한 결과는 Kraton 102를 이용했을때 $\Delta n = +0.49 \times 10^{-3}$ 이고 이 결과는 위 식으로부터 계산한 값(이때 $n_1 = 1.59$, $n_2 = 1.52$)과 좋은 일치를 보여 준다. 따라서 블록 공중합체에 있어서 분자들의 배향에 따른 복굴절은 무시할만하고 form birefringence에 의해 주로 결정된다. 이는 IR dichroism과 Pulsed NMR 실험에 의해서도 확인되었다.

5. 배향과 기계적 성질

블록 공중합체의 기계적 성질은 일반적으로 상온에서는 가교된 천연 고무와 흡사하다. 즉 인장 강도, 끊어진 점에서의 늘어나는 정도, hardness 그리고 Resilience 등은 천연 고무의 성질과 아주 흡사하다. 그러나 에너지 흡수 및 영구 변형은 3~4배 정도 더 클뿐만 아니라 대부분의 기계적 성질들이 공중합체의 조성, 그리고 가공 방법등에 따라 그 변화가 대단히 심한 것으로 알려져 있다. 이들은 모두 시료의 microstructure의 변화에 기인하는 현상이며 스티렌 구역 구조의 배향 또한 이러한 관점에서 이해되어진다. 막대형 구조일 경우 스티렌 블록은 마치 글라스 섬유처럼 행동하게 되어 이들의 배향에 따른 기계적 성질의 변화는 매우 크다. 이 분야는 최근 연구되기 시작하고 있으며 특히 탄성적 성질 플라스틱 변형 그리고 fracture 등의 mechanism이 달라지게 되어 이들을 간단히 살펴본다.

작은 변형에 대해서 기계적 성질은 일반화된 Hook의 법칙으로 잘 기술된다.

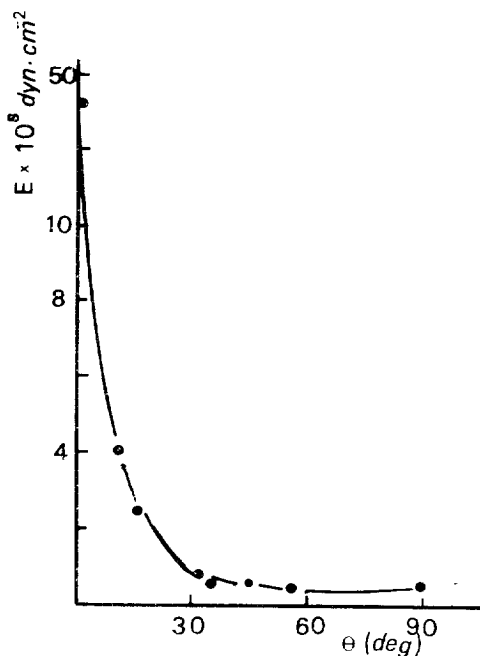


Figure 5. Variation of Young's modulus with orientation angle θ for CBS copolymer.

$$\epsilon_i = S_{ij} \sigma_j$$

응력(σ_j)는 compliance matrix S_{ij} 에 의해 변형도(Strain ϵ_i)에 연결되어 있다. 횡적 등방성 결정의 경우 compliance matrix는 다음과 같으며 $S_{66} = 2(S_{11} - S_{12})$ 이게 되어 오직 다섯개의 독립된 상수를 갖고 있다.

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{pmatrix}$$

이들 상수의 결정은 Young의 모듈의 배향 방향에 따른 측정, Poisson's ratio 측정 그리고 torsional modulus 측정에 의해 이루어진다. 일반적으로 배향이 완벽할 경우 스티렌 구역 구조의 배향과 그 방향이 나란할 때와 수직일때의 모듈(Young's modulus)의 비 $\frac{E_{\parallel}}{E_{\perp}} = 20 \sim 50$ 에 이른다. 그리고 변형 속도 구간 $10^{-3} \text{ min}^{-1} \sim 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ 에서는 속도에 거의 무관하다. Kraton 102를 이

용하여 Young의 모듈 E_{θ} 와 배향 각도 즉 스티렌 막대 구조의 막대 방향과 응력의 방향 각도와와의 관계를 측정하였다(Fig. 5). 이들 실험 결과는 $\frac{1}{E_{\theta}} = P \sin^4 \theta + Q \sin^2 \theta \cos^2 \theta + R \cos^4 \theta$ 의 식을 만족시켜 주며 hexagonal symmetry를 갖는 블록 공중합체의 경우, P, Q, R 은 다음과 같다.

$$P = S_{11} = (2.3 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$$

$$Q = 2S_{13} + S_{44} = (6.6 \pm 0.7) \times 10^{-8} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$$

$$R = S_{33} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$$

위의 상수들 역시 배향에 따른 기계적 성질의 미등방성의 대단히 크게 나타나고 있음을 보여 준다. Kraton 102의 경우는 스티렌 막대와 나란할 때와 수직 일때의 모듈(module)의 비가 100정도이다.

한편 hexagonal Symmetry에 기초하여 전개된 복합 재료 이론을 적용하여 실제 측정한 실험치와 비교 검토한 결과는 Hermans의 이론¹⁰의 경우 S_{44} 값을 제외하고서는 모두 좋은 일치를 보여 가장 만족스러웠고 그 외에 Rosen¹¹ Halpin-TSAI¹², Whitney-Riley¹³ 등의 이론은 S_{11} , S_{12} , S_{44} 등에서 상당한 차이를 보여 주었다. 이들 결과는 블록 공중합체를 복합 재료로서 생각할 수 있음을 시사해 준다. 블록 공중합체의 경우 이물질간의 접착성이 공유 결합에 의해 이루어져 있으므로 아주 완벽하고 그 interface 또한 매우 얇아 stress-analysis가 용이해서 복합 재료의 stress-deformation 연구에도 도움이 되어 질 수 있다.

그러면 변형 mechanism은 배향 방향에 따라 어떻게 변할까? 상온에서 스티렌 블록은 glass 상태에 있고 중심 diene 블록은 액체 상태에 있으므로 변형은 주로 중심 블록에 의해 일어날 것으로 생각된다. 따라서 변형 기구 또한 방향에 따라 달라 지게 되는데 실험 결과에 의하면 응력방향에 스티렌 구역 구조가 수직으로 배향되어 있을 경우에는 20%까지는 가역적 변형이고 그 이상에서는 Crystallographic 방향으로 micro crack을 형성해 비가역적 변형이 된다¹⁴. 그러나 응력 방향에 스티렌 구조가 나란히 할 경우에는 변형 정도가 1%를 넘으면 necking이 일어나며 그 이상에서는 스티렌 구역 구조의 fra-

cture가 일어난다. 위 결과는 스티렌 구역 구조 방향에 나란할 때와 수직일 때의 fracture mechanism 또한 brittle-ductile로 바뀐다. 그리고 응력이 스티렌 구조에 수직으로 작용했을 경우에는 X-ray 실험에 따르면 affine deformation으로 외부 시료의 모양 변화와 내부 결정 격자의 변화는 같은 방향으로 일어남을 보여 준다⁴.

6. Hot-stretching에 의한 배향

지금까지의 기계적 성질에 이어서 스티렌 블록의 Tg 이상의 온도에서 응력과 변형도를 조사해본다. 일단 배향되지 않은 시료를 위의 방법으로 배향시키면서 복굴절 측정으로 배향도를 결정하고 이때 응력 및 배향도와의 관계를 살펴본 결과는 다음 Fig. 6에 나타 내었다. 변형도가 증가하면 배향도는 급격히 증가하여 300%를 넘으면 배향도의 증가는 매우 완만해진다. 한편 온도의 영향은 낮은 온도에서 배향도가 높게 나타났다. 위의 굴복절과 변형도의 곡선 모양은 Pseudo-affine 변형 곡선과 흡사하다. Pseudo-affine 변형이란 rigid chain 또는 미등방성 입자로 구성된 고분자를 stretching 시키면 이들 입자

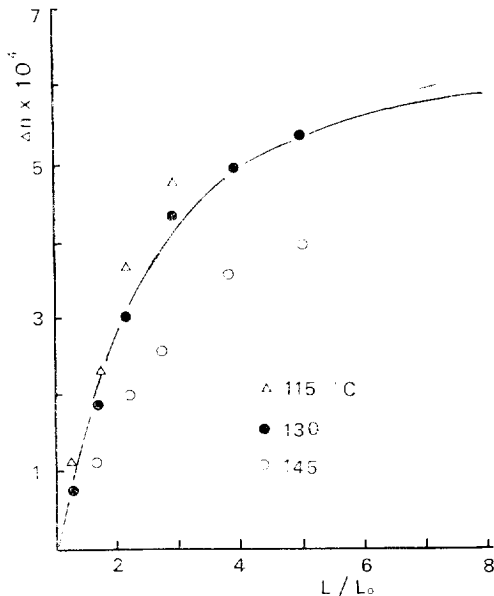


Figure 6. Birefringence-strain curve for SIS copolymer obtained at various temperatures.



Figure 7. Ultramicrotome section cut parallel to the stretching direction showing kink structure.

의 회전에 의해 응력 방향으로 배향하게 되는 변형이다. 따라서 이때 나타나는 복굴절은 그 증가도가 초기에 급격하게 된다. 즉 블록 공중합체의 경우는 crystallites (또는 grain 이라고도 부름)들의 회전에 의한 배향이 일어날 것으로 사료된다. Dielectric tensor의 가감성에 근거하여 배향에 따른 crystallites들의 복굴절의 총합을 계산하여 이론적 추측을 시도하여 보았다.

$$\Delta n = \Delta n_{max} \left(1 - \frac{3}{2} \overline{\sin^2 \theta}\right)$$

Δn_{max} : Crystallite의 복굴절

그 결과는 상당히 고무적 이어서 전술의 배향 기구의 가능성을 시사 해준다.

그러나 온도가 스티렌 블록의 Tg 보다 훨씬



Figure 8. Ultramicrotome section cut perpendicular to the stretching direction showing hexagonal arrays of white dots (styrene regions).

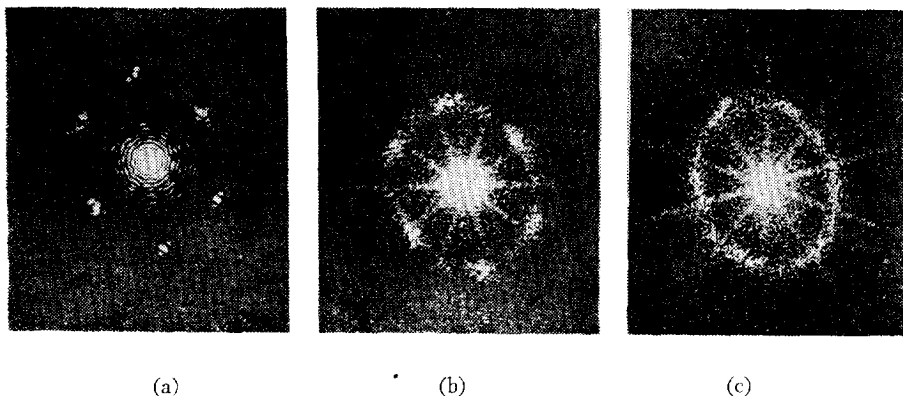


Figure 9. Optical diffraction patterns produced by the negatives of electron micrographs for the negative area illuminated by the circular laser beam. (a) $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ (b) $0.4 \sim 0.6 \mu\text{m}$ (c) $\sim 1 \mu\text{m}$.

높으면 crystallites들의 회전 이외에 단순한 flow 현상이 일어나게 되어 배향 정도는 감소하게 되며 계산치와의 일치도가 떨어진다.

한편 전자 현미경을 이용한 변형 당안의 morphology 연구도 상기의 crystallite 단위의 변형 기구를 보여 주고 있어 (Fig. 7) 위 결론을 확인시켜 준다. Fig. 7의 전자 현미경 사진은 110°C 에서 200% 변형시켰을 때의 구조이며 응력, 방향에 수직으로 배향된 crystallite의 변형으로 생각된다. Uniaxial stretching에 있어서 principal shear component는 응력 방향에 45° 각도로 전개되어 이에 따른 스티렌 탁대들의 구조의 변형이 규칙적으로 일어난 결과이다. Fig. 8은 400% 변형시의 응력 방향에 수직으로 본 사진이며 위와 같은 큰 변형 후에도 crystallites들이 존재하고 있음을 보여 준다.

한편 crystallites들의 존재 및 그 크기를 보다 정량적으로 조사해 보기 위하여 laser diffraction 방법을 시도해 보았다. 전자 현미경 사진의 음화에 laser를 보내어 diffraction diagram을 얻었는데 그 결과는 다음 Fig. 9과 같다. Laser beam의 주사 면적에 따라서 육방 결정 격자($0.2 \mu\text{m} - 0.3 \mu\text{m}$) 점들을 볼 수 있으나 그 면적이 $1 \mu\text{m}$ 를 초과하면 거의 결정축의 배향이 무질서하여 하나의 원처럼 보인다. 그리고 Fig. 9에서 6각형이 길게 늘어난 이유는 전자 현미경을 위

한 시료의 단면이 배향 방향에 완전한 수직이 되지 못한 때문이다. 이상의 결과는 변형 후에도 crystallites들이 남아 있고 그 크기는 약 $0.2 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 정도임을 보여준다. 따라서 배향 기구 또한 crystallites들의 회전에 의해 응력 방향에 정돈되는 것을 시사해주며 다음 제 2부에서 Rheometrics를 이용한 유체적 성질 연구에서, 이를 보다 더 구체적이고 자세하게 살펴 본다.

참 고 문 헌

1. A Skoulios, G. Finaz and J. Parrod *C. R. Acad. Sci.*, **251**, 739 (1960)
2. A. Skoulios, and G. Finaz, *C. R. Acad. Sci.*, **252**, 3467 (1961).
3. Suck-Hyun Lee, Thesis (Doctorat d'etat), Univ. of Strasbourg, France (1981).
4. G. Hadziioannou, Thesis (Doctorat d'Etat), Univ. of Strasbourg, France (1980)
5. R. J. Roe, and M. Fishkis, Colloque Franco-Americain sur la diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles par les polymeres Sept. 1980.
6. A. Keller, F. M. Pedemonte and F. M. Willmouth., *Nature*, **225**, 537 (1970)
7. J. Terrisse, Thesis (Doctorat d'etat), Univ. of Strasbourg France (1973)

8. A. Mathis, G. Hadziioannou, and A. Skoulios., *Polym. Eng. & Sci.* **17**, 570 (1977).
9. O. Wiener *Abh. Sächs. Ges. Wiss., Math. Phys. Kl.* **32**, 509 (1912)
10. J. J. Hermans, *Proc. Roy. Acad., Amsterdam*, **B70**, 1 (1967)
11. B. W. Rosen, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 319**, 79 (1970)
12. J. C. Halpin, and J. L. Kardos, *Polym. Eng. & Sci.*, **16**, 344 (1976)
13. J. M. Whitney, and M. B. Riley, *AIAA J.* **4**, 1537 (1966)
14. J. A. Odell, and A. Keller., *Polym. Eng. & Sci.*, **17**, 544 (1977)