

Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Polyurethane의 특성 (1), 가교밀도

박보영 · 맹기석 · 이준웅* · 여종기**

충남대학교 화학공학과

*대전기계창

**력키중앙연구소

(1984년 11월 12일 접수, 1985년 1월 10일 심사완료)

Characterization of Hydroxyl Terminated Polybutadiene-Isophorone Diisocyanate Polyurethane Network (1), Crosslink Density

Bo Young Park, Ki Suck Maeng, Joon Woong Lee* and Jong Kee Yeo**

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon, Korea

**Daejeon Machine Depot, Daejeon Korea*

***Central Research Institute, Daejeon, Korea*

(Received November 12, 1984 ; Accepted January 10, 1985)

Abstract: The rubber elasticity characteristics of polyurethane network based on hydroxyl terminated polybutadiene(HTPB)-isophorone diisocyanate(IPDI) were investigated. Both sol-gel analyses and solvent swollen compression modulus data were used to evaluate the crosslink density through the variation of NCO/OH equivalent ratio. The density of elastically effective network chains calculated with swollen compression modulus data at 25°C were $16.788 \times 10^{-9} L_0 S_0 / D^3 V_0 N$ (mole/cm³) for gel polymer and $16.788 \times 10^{-9} L_0 S_0 / D^3$ (mole/cm³) for sol-gel polymer, respectively. The polymer-solvent interaction parameters (χ_1) between the present elastomer and solvents like xylene, toluene, chloroform and benzene were evaluated at 25°C. The logarithm of the equilibrium volume fraction (V_2) of crosslinked polymer in solvent-swollen gel increased linearly with the logarithm of the elastically effective network chain density (V_e') in gel polymer, which was in accordance with the prediction of the Flory-Huggins scheme. The effective network chain lengths ($\bar{M}_c$) of these elastomers at NCO/OH equivalent ratio=0.95-1.10 were 8,000-12,000 (gr/mole).

1. 서 론

분자의 말단에 관능기를 가지는 telechelic폴리머는 비교적 근래에 합성되어 저분자 가교제

(crosslink agent)와 쉽게 경화반응을 일으켜 수지나 탄성체로 변형하여 접착제, 피복제, sealant 및 화약류의 결합제로 사용된다¹.

전후 미국에서 polyurethane에 대한 관심이

고조되어 1947년경에 Du Pont 및 Monsanto사에서 2,4-tolylene diisocyanate의 test plant를 건설하였고, Good Year Aircraft Corp., Lockheed Aircraft Corp.에서는 경질 foam의 제조에 착수하게 되었다.

최근 각국에서 polyurethane의 용도개발은 더욱 복잡하게 되어 우주개발기기, 외과수술, resin-concrete, 도막방수제 등의 세분된 개개의 용도별로 개발되고 있다².

1960년대에 미국의 Goodrich, General Tire, Phillips Petroleum Company, Thiokol Chemical Company 및 ARCO Chemical Company에서 polybutadiene의 분자 말단에 관능기를 가지는 prepolymer의 합성에 성공하여 시판하였다.

평균 2개 이상의 관능기를 가지고 있는 prepolymer는 가교결합으로 network polymer를 형성하면 자유말단 chain은 가지지 않으나, 보통 경화과정에서 이들 말단 chain이 존재하면 이는 polymer를 가소화하거나 희석하여 polymer의 유연성을 증가시킨다³.

이 불용·불용성의 3차원 망상 polymer는 가교밀도가 elastomer의 물리적인 성질에 큰 영향을 미친다.

본 연구에서는 P. J. Flory^{4,5}, F. Bueche⁶, L. R. G. Treloar⁷, J. E. Mark⁸, A. V. Tobolsky⁹ 등의 rubber elasticity이론과 고분자용액의 성질을 토대로 polybutadiene계의 polyurethane elastomer (HTPB-IPDI)를 용매에 팽윤하여 가교밀도와 가교간의 평균분자량($\bar{M}_c$)을 추정하였으며, 이 elastomer와 용매간의 interaction parameter(χ_1)를 구하였으며, 가교밀도 측정방법 그리고 팽윤 gel polymer의 특성을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 원 료

HTPB(R45HT : ARCO Chemical Co., $\bar{M}_n=2,800$, hydroxyl index=0.84meq/g)와 IPDI (독일 Scholven사, isocyanate index=8.95meq/g)를 사용하였으며, 촉매로는 Fe(AA)₃(ferric acetyl acetate : MERCK합성용 시약)와 산화

방지제 AO-2246(2,2'-methyl bis (4-methyl-6-tertiarybutyl) phenol)을 이용하였다. 용매는 xylene, toluene, chloroform, benzene등 MERCK 특급시약을 그대로 사용하였다.

2-2. 장치 및 elastomer 제조

본 실험에서 polyurethane elastomer를 HTPB와 IPDI를 반응시켜 합성하였으며, 사용한 장치는 Fig.1과 같다.

원료를 평량한 다음 약 70°C로 예열된 1-pint mixer에 HTPB를 주입하고 약 10-20mmHg진공하에서 1시간동안 premix하여 수분(0.05%이하)을 제거한 뒤 온도를 40°C정도로 내려 경화제와 촉매를 주입하여 약 30분간 15mmHg진공하에서 혼화하였다.

혼화가 끝난뒤 가교밀도 측정용 시편은 10-20mmHg진공하에서 미리 준비한 10cm×20cm×1cm급형에 주조하여 65°C±2°C 전기 oven에 넣어 약 20일 경화하였다.

2-3. 가교밀도 측정용 시편

cork borer No. 8를 이용하여 경화된 elastomer를 직경 1cm, 높이 1cm 원기둥 모양의 시편을 준비하였으며, 유연한 elastomer는 직경 1cm, 높이 1cm 급형에 주조하여 경화시켰다. 시편은 desiccator에 넣어 상온에 보관하였다.

2-4. 팽윤 gel polymer의 가교밀도

측정기기 : 가교고분자 물질의 가교밀도는 열역학적으로 이 polymer에 대하여 양용매인 xylene, toluene, chloroform이나 benzene을 이용하였다. thickness 측정용 micrometer gauge (0.001mm-1mm scale)에 직경 40mm, 두께 3mm aluminum plate를 plunger의 위와 아테에 부착시켜 0점 조정이 용이하게 하였으며, 조립한 gauge는 수직이동이 쉽게 stand에 부착시켰다. 사용한 compression modulus 측정기기는 Fig.2와 같다.

측정방법 : 10일동안 최대로 팽윤한 gel polymer를 직경 50mm, 높이 50mm의 ground-glass stopper에 넣은 다음 gel polymer를 완전히 덮히게 새 용매를 채웠다. 팽윤 gel polymer가 gauge 아래판 중앙과 일치하게 하며, gauge를 조심스럽게 올리거나 내려 gauge 바늘이 눈금 주위를

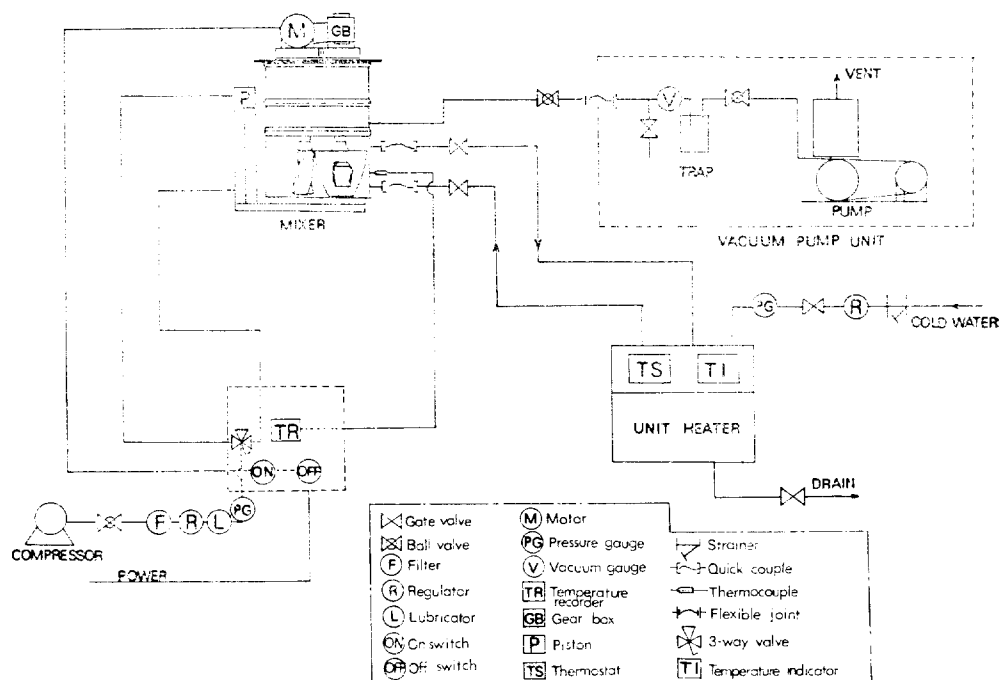


Fig. 1. Schematic diagram of mixer system.

2~3바퀴 돌려 gauge 밀판과 팽윤 gel polymer 가 잘 접촉되나를 확인하였다. gauge 지지단 밑 바닥을 rubber hammer로 약하게 두들겨 바늘을 눈금 0에 고정시킨 다음 분동을 윗판에 올려 눈금을 읽는데, 이때 압축시 gauge바늘이 어느 점에서 걸림을 방지하기 위하여 gauge 지지단 밑 바닥을 rubber hammer로 약하게 진동시켜 평형에 도달하도록 하였다.

계속 분동의 무게를 증가하면서 6~7회 눈금을 읽어 분동무게와 deflection을 plot하여 least square 방법으로 기울기(S_0)를 정하였는데, 이 실험은 한 시편에 대해 연속 2회 실시하여 얻은 기울기를 평균하였다.

가교밀도 계산 : 각 팽윤 gel polymer에 대해 연속 2회 compression test하여 평균값으로 얻은 기울기(S_0)를 아래 식을 이용하여 가교밀도를 구하였다.^{6,10,11}

$$V_e = \frac{S_0 \cdot L_0}{3A_0 RT} = 16.788 \times 10^{-9} \frac{S_0 \cdot L_0}{D^2}$$

$$(\text{mole/cm}^3) \quad (1)$$

$$V_e' = 16.788 \times 10^{-9} \frac{S_0 \cdot L_0}{D^2 V_0^N} (\text{mole/cm}^3) \quad (2)$$

여기서, A_0 : Cross sectional area of specimen (cm^2)

R : 84780 ($\text{g} \cdot \text{cm}^3 / \text{K} \cdot \text{mole}$)

T : Test temperature ($^{\circ}\text{K}$)

V_e : Crosslink density of sol-gel polymer (mole/cm^3)

V_e' : Crosslink density of gel polymer (mole/cm^3)

S_0 : Slope

L_0 : Height of initial specimen

D : Diameter of initial specimen

$V_0^N = \frac{V^N}{V_0}$: Volume fraction of gel polymer

여기서, V_0 : Initial volume of elastomer

V^N : Volume of gel polymer after

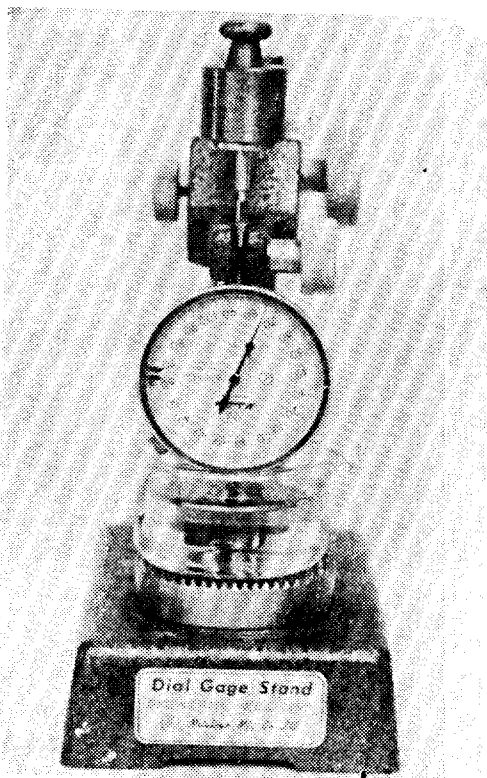


Fig. 2. Compression modulus apparatus for crosslink density measurement.

sol-extraction

그리고 elastomer와 gel polymer의 단위무게당 chain segment는

$$X_d = \frac{2V_e}{F\rho} \text{ (meq/g of sol-gel polymer)} \quad (3)$$

$$X_g = \frac{2V'_e}{F\rho} \text{ (meq/g of gel polymer)} \quad (4)$$

로 계산하였다. 여기서 ρ 는 elastomer의 밀도이며, F 는 junction position의 관능기 수이다.

2-5. 팽윤 gel polymer의 부피분율

무게측정용기로 직경 40mm, 높이 50mm의 ground-glass stopper와 분석용 천칭 0.1mg까지 측정가능한 mettler balance와 진공 oven을 준비하였다. 시료를 0.1g정도 무게를 달아 예리한 칼(scalpel)로 5~6조각으로 잘랐다. 이 자른 알갱이 시료는 tare무게를 단 용기에 넣어 다시 0.1mg까지 무게를 정확히 달아 용매를 가득 채운 뒤 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 를 유지하면서 약 10일동안

sol성분을 추출하였다. 용매를 채운 뒤 2일 간격으로 용매를 갈아주었으며, 10일 뒤 용매를 버리고 탈지면으로 용기내를 닦아주었다. 팽윤 gel polymer가 든 용기를 천칭에서 무게를 단 뒤 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 의 진공 oven에서 3시간정도 용매를 제거시켜 완전히 건조한 다음 상온으로 온도를 내린 다음 건조시편과 용기무게를 달았다. 팽윤 gel polymer의 부피분율(V_2)은 아래와 같이 구하였다.

$$V_2 = \frac{S_g \frac{G_w}{I}}{S_g \frac{G_w}{I} + S_s \frac{S_w - G_w}{I}} \quad (5)$$

여기서, I : Unswollen weight

S_w : Swollen weight

G_w : Deswollen weight

S_g : Specific volume of elastomer

S_s : Specific volume of solvent

3. 결과 및 고찰

3-1. 가교밀도와 팽윤 gel polymer

elastomer의 가교밀도 (elastically effective crosslink density)는 polyurethane rubber에 대하여 1960년 E. F. Cluff, E. K. Gladding, R. Paris¹⁰에 의해 용매로 팽윤한 gel polymer를 compression stress-strain curve를 이용하여 구하였

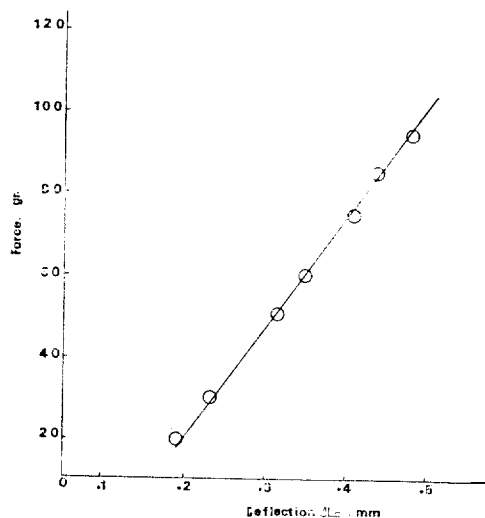


Fig. 3. Typical solvent-swollen compression modulus curve.

다.

compression modulus 측정기기를 이용하여 하중에 의해 압축시 deflection 값과 무게를 plot 하였을때 구한 대표적인 기울기는 Fig.3과 같다.

대표적인 한 시료에 대하여 8회 실험한 팽윤 gel polymer의 부피분율은 평균 부피분율, V_2 값으로 부터 약 1.86%의 편차를 보였다.

Table 1에 이들 실험결과를 수록하였다.

NCO/OH=1.00에서 10일 경과한 elastomer를 용매에 팽윤실험한 결과는 Table 2와 같다. 팽윤실험에서 각 용매의 cohesive energy density

Table 1. Precision of V_2 Values

V_2	Deviation from mean*
0.1123	-0.0006
0.1134	+0.0005
0.1191	+0.0062
0.1118	-0.0011
0.1126	-0.0003
0.1144	+0.0015
0.1133	+0.0004
0.1064	-0.0065
mean	0.1129 $\pm$ 0.0021, $\sigma=0.00348$

*The value of the coefficient of variation= 0.0308

Table 2. $1/V_2$ and Gel Volume Fraction (V_2^N) Data from Cohesive Energy Densities (CED) of Solvents for Elastomer Cured 10 days at 65°C

Solvents	CED(cal/cm ³)	$1/V_2$	V_2^N
Cyclohexane	66.8	5.17	0.928
n-Butyl acetate	72.25	4.60	0.881
Carbon tetrachloride	73.9	7.52	0.899
Xylene	77.5	7.12	0.879
Toluene	79.3	7.24	0.886
Benzene	83.6	6.96	0.898
Chloroform	85.3	8.40	0.890
Tetrahydrofuran	86.8	7.01	0.903
Chlorobenzene	90.2	7.59	0.894
Acetone	95.1	1.57	0.956
Cyclohexanone	100	5.17	0.965

에 대한 팽윤 gel polymer 부피분율의 역수 ($1/V_2$)와 gel 부피분율(V_2^N)은 Fig.4와 같으며, 이 중 휘발성이 낮고 점성이 큰 xylene을 가교밀도 측

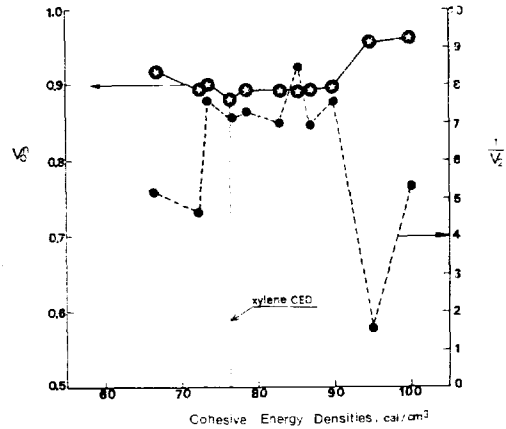


Fig. 4. $1/V_2$ and gel volume fraction (V_2^N) vs. CED.

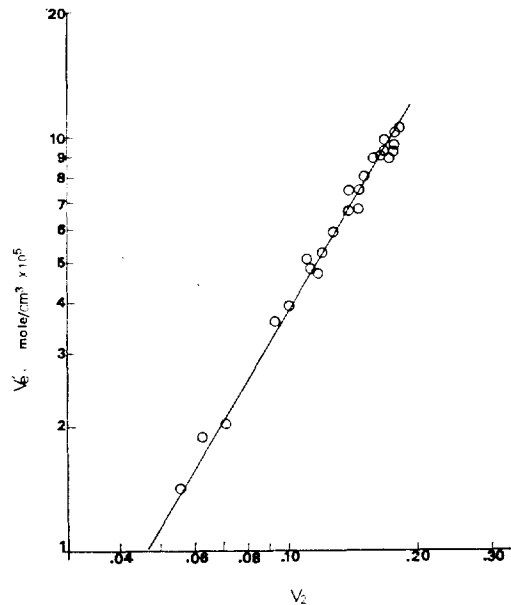


Fig. 5. Crosslink density (V_2') vs. swollen volume fraction (V_2) at equilibrium in xylene.

정실험에 사용하였다.

Flory-Huggins는 고분자와 용매상호작용변수 (polymer-solvent interaction parameter)를 통

하여 팽윤 gel polymer 부피분율 (V_2)과 가교밀도를 정량적인 관계로 표현했다. 그러나 V_2 와 V_e' 의 상호관계를 계략하면 아래 (6)식과 같다.

$$V_e' = aV_2^n \quad (6)$$

양용매인 xylene으로 팽윤한 gel polymer에 대한 실험결과는 Fig.5에서 $n = \frac{5}{3}$ 로 rubber이론¹¹과 일치하였다.

여기서 a 는 상수다.

NCO/OH변화에 대한 elastomer의 조성과 각 조성에서 측정된 가교밀도, 가교사이 평균분자량($\bar{M}_c$), 팽윤 gel polymer 부피분율(V_2)과 elastomer의 밀도 및 urethane 농도를 Table 3에 수록하였다. elastomer의 밀도는 조성으로 부터 계산한 이론밀도이며, urethane농도는 아래 (7)식¹²으로 계산하였다.

$$[U] = \frac{\text{IPDI무게/IPDI당량}}{[\text{HTPB} + \text{IPDI}] \text{무게}} \times \text{polymer density} \quad (7)$$

gel polymer에 대한 가교밀도는 NCO/OH비가 1.05근처에서 최대값으로 나타났으며, 가교사이의 평균분자량($\bar{M}_c$)은 최소로 약 8,000(gr./mole)로 추정되었다. 반응비가 1.00에서 보다 1.05에서 가교밀도가 높은 원인으로서는 HTPB prepolymer중에 non-function이나 mono-function poly-

butadiene이 약간 존재하고 있음을 뜻한다. 그리고 반응비 1.10, 1.15에서의 가교밀도와 분피분율이 반응비 1.00에서의 값들과 비교할 때 높은 원인은 allophanate linkage 형성으로 인한 가

교밀도 증가와 (8)식에서 알 수 있듯이 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{N}- \\ | \\ \text{O} \\ || \\ \text{C}- \end{array}$ group과 용매와의 용해도 차이로 인한 gel 분율의 증가로 예측된다.

특히 다량의 isocyanate가 존재시에 urethane과 반응하여 allophanate linkage를 형성한다¹³.

Fig.6에 NCO/OH변화에 대한 가교밀도와 그

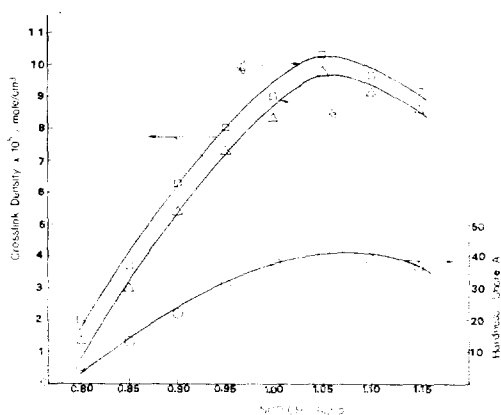
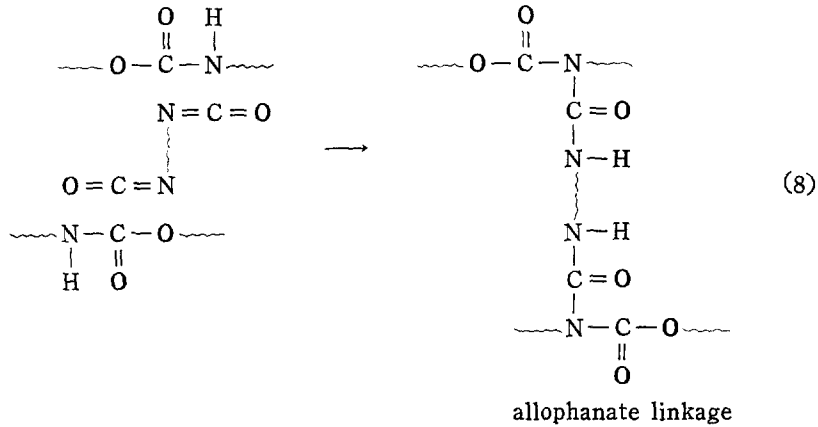


Fig. 6. Crosslink density and hardness vs. NCO/OH ratio, cured elastomer for 20 days at 65°C.

Table 3. Elastomer Compoundings and Crosslink Densities

NCO/OH		0.8	0.85	0.90	0.95	1.00	1.05	1.10	1.15
Compoundings									
HTPB	part	100	100	100	100	100	100	100	100
IPDI	part	7.475	7.942	8.410	8.876	9.344	9.812	10.276	10.803
Fe(AA) ₃	part	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
Urethane con.	$\times 10^4$	5.72	6.04	6.38	6.70	7.02	7.32	7.66	8.00
	mole/cm ³								
$V_e \times 10^5$	mole/cm ³	1.48	2.88	4.88	6.78	8.30	10.46	9.09	8.66
$V_e' \times 10^5$	mole/cm ³	2.06	3.61	5.72	7.56	8.84	11.06	9.60	9.20
$X_d \times 10^2$	meq/gr.	1.08	2.10	3.55	4.93	6.04	7.60	6.61	6.33
$X_g \times 10^2$	meq/gr.	1.51	2.63	4.17	5.50	6.43	8.04	6.98	6.68
$\bar{M}_c \times 10^{-4}$	gr./mole	4.44	2.53	1.60	1.21	1.04	0.83	0.96	1.00
V_2	—	0.0707	0.0933	0.1212	0.1457	0.1750	0.1821	0.1804	0.1798
density	gr./cm ³	0.9140	0.9148	0.9154	0.9160	0.9165	0.9170	0.9174	0.9180



때의 경도(Shore durometer, type A)를 표시하였다.

경화저동의 변화를 평가하는 이상적인 방법인 elastomer 실험은 반응비를 변화시킨 표준 elastomer 조성을 이용함으로써 결합제 각 성분을 점토하여 복합제 등 이들을 사용하는 제품의 품질 관리에도 매우 유용하다.

이들 제에서 고무상(rubber state)이라 함은 경화된 elastomer를 mold에서 이탈시켜 쉽게 다룰 수 있는 상태를 말한다.

3-2. Flory-Huggins interaction parameter (χ_1)

고분자-용매 상호작용변수 χ_1 는 고분자용액의 안정성(stability)을 특징지우는 중요한 변수로 무한히 희석된 용액에 대하여서는 이 값이 $\chi_1 \leq 0.5$ 이다. 본 실험에서는 비교적 낮은 가교밀도의 gel polymer 부피분율(V_2)로부터 이 값을 추정하였다. 평온 gel polymer가 주위의 순수한 용매와 평형(equilibrium)에 도달하면 화학 potential의 차이는 아주 적어지므로 Flory-Huggins interaction parameter^{3,14}는 다음과 같이 표현된다.

$$\chi_1 = \frac{V_1 V_e' \left\{ V_2^{1/3} (V_0 N)^{2/3} - \frac{2}{K} V_2 \right\}}{V_2^2 + V_2 + \ln(1 - V_2)} \quad (9)$$

이 식에서 V_1 은 용매의 molar volume이다. xylene 용매로부터 (9)식을 이용하여 구한 χ_1

는 Fig.7에서 0.39 ± 0.02 였다.

그리고 각 용매에서 추정된 χ_1 값과 이 값으로 구한 혼화자유 energy는 Table 4와 같다.

interaction energy $RT \chi_1$ 은 용매분자중 1 mole 이 순수용매로부터 이탈하여 순수 polymer속으로 침투시 일어나는 energy 변화로 일반적으로 양(+)의 값을 가지는데, 이는 polymer가 용매에 용해할 때 흡열(enthalpic)과정임을 의미한다.

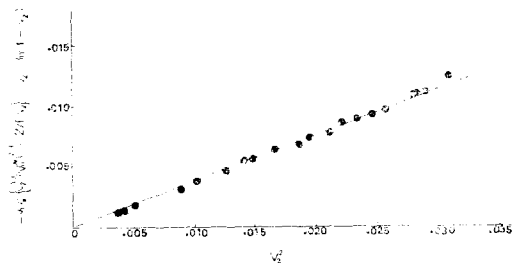


Fig. 7. Evaluation of χ_1 for elastomer from crosslink density (V_e') and xylene swollen data.

Table 4. Flory-Huggins Interaction Energies at 25°C from Swollen Gel Polymer

Solvents	χ_1	$RT \chi_1$ (cal/mole)
Xylene	0.39 ± 0.02	230
Toluene	0.40 ± 0.01	236
Chloroform	0.42 ± 0.02	248
Benzene	0.43 ± 0.01	260

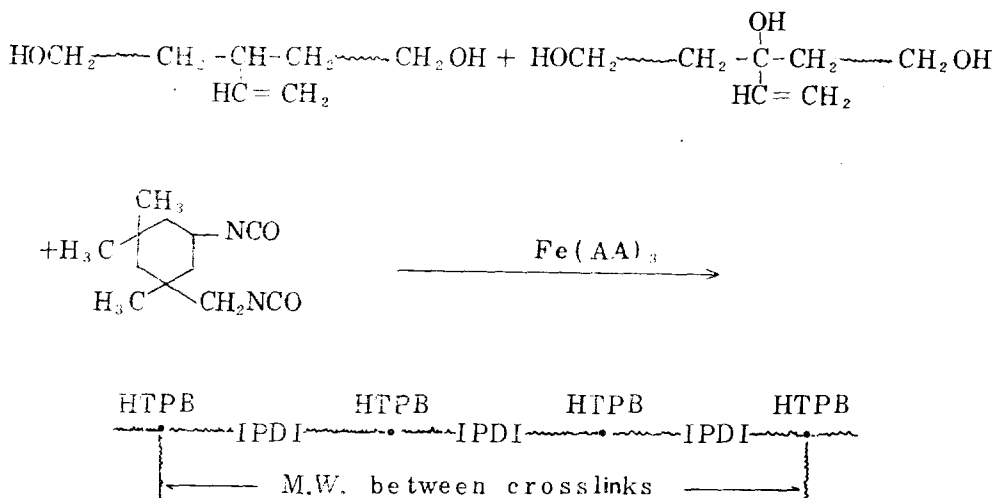


Fig. 8. Network structure model for polyurethane (HTPB-IPDI) elastomer.

3-3. 가교간의 평균분자량($\bar{M}_c$)

HTPB와 IPDI의 반응에서 평균관능기를 f_{ave} 로 표시하면

$$f_{ave} = \frac{(r+1)f_1 f_2}{r f_1 + f_2} \quad (10)$$

로 된다¹⁵. 여기서 r 은 반응비(NCO/OH), f_1 과 f_2 는 isocyanate와 prepolymer의 수평균 관능기다. 2-관능기와 3-관능기의 HTPB prepolymer와 IPDI의 반응에서 반응비 r 은 1.00에서 HTPB의 평균 관능기를 2.60으로 계산한 network 구조 model은 Fig.8과 같이 생각된다.

위의 가상 model로 계산한 가교간 평균 분자량은 약 8,500(g/mole)로 생각된다. 그리고 rubber이론에 의한 가교간 평균 분자량($\bar{M}_c$)^{8,11,18}은 elastomer의 밀도와 χ_1 그리고 V_2 로 부터 구할 수 있었다.

$$\bar{M}_c = \frac{-\rho V_1 \left\{ V_1^{1/3} (V_0^N)^{2/3} - \frac{2}{F} \right\}}{V_0 + \ln(1 - V_0) + \chi_1 V_0^2} \quad (11)$$

(11)식에서 추정된 $\bar{M}_c$ 의 값은 Table 3에서 알 수 있듯이 약 10,000(g/mole)으로 나타났다. Fig.9에서는 V_2 에 대한 $\bar{M}_c$ 의 변화를 알아보았다. V_2 값이 증가하면 $\bar{M}_c$ 값은 감소함을 알 수 있다. 본 실험결과와 Table 3에서 반응비 0.80에서 $\bar{M}_c$ 값은 최대로 약 44,000(gr./mole)이었으며,

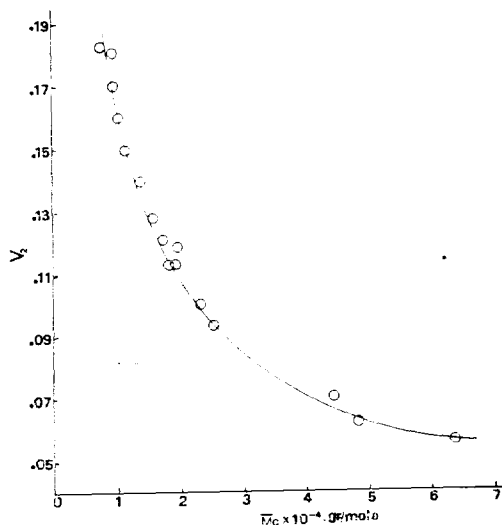


Fig. 9. Plot of V_2 vs. effective chain length ($\bar{M}_e$).

1.05에서는 최소값인 약 8,000(gr./mole)이었다.

4. 결 론

hydroxyl terminated polybutadiene-isophorone diisocyanate polyurethane 탄성체의 당량변화에 대한 가교밀도와 gel polymer의 부피분율 및 이들에 대한 특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 가교밀도(density of elastically effective network chains)와 팽윤 gel polymer 부피분율(V_2)은 logarithm 관계에서 기울기는 약 5/3로 rubber 이론과 잘 일치하였다.
2. 이 polymer와 xylene용매사이의 interaction parameter, $\chi_1=0.39\pm0.02$ 로 xylene이 양용매로 추정되었다.
3. NCO/OH=1.05에서 가교밀도는 최대로 약 $11.06\times10^5(\text{mole}/\text{cm}^3)$ 이며, 이때 effective chain length($\bar{M}_c$)는 약 8,000(g/mole)이었다.
4. 화약류의 결합제로 이용시 이들 gel polymer의 $\bar{M}_c$ 값으로 8,000-12,000(g/mole)이므로 본 실험결과에서 NCO/OH 당량비는 0.95-1.10사이로 판단되었다.

References

1. D. M. French, *Rubber Chem. Technol.*, **42**, 72, 97 (1969).
2. 金弘在譯, "Plastic 材料講座 [2] 폴리우레탄 樹脂"大光書林, pp.2-3, 7-10 (1975).
3. K. W. Bills, Jr., and F. S. Salcedo, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2364 (1962).
4. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, pp.376, 464-470, 492, 497-514, 576-584 (1953).
5. P. J. Flory, *Macromolecules*, **12**, 119-121 (1979).
6. T. J. Dudek and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **2**, 811 (1964).
7. K. M. Leke, M. Dickinson and L.R.G. Treloar, *Polymer*, **13**, 205 (1972).
8. J. E. Mark and R. R. Rahalkar, *J. Chem. Phys.*, **70**, 1794 (1979).
9. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", John Wiley and Sons, New York, pp.26 (1960).
10. E. F. Cluff, E. K. Gladding and R. Pariser, *J. Polym. Sci.*, **45**, 341 (1960).
11. D. M. French, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 665 (1980).
12. Minoura et. al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1817 (1978).
13. J. P. Consaga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2163 (1970).
14. T. L. Smith and A. B. Magnusson, *J. Polym. Sci.*, **42**, 395, 413 (1960).
15. J. P. Consaga, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2943-2944 (1971).
16. R. E. Cohen, S. D. Severson, C. U. Yu and J. E. Mark, *Macromolecules*, **10**, 665 (1977).